Über Diffusion in festen Verbindungen

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Vereinigten Friedrichs-Universität
Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Wilhelm Jost
aus Halle.

Halle (Saale) 1926
Druck von Gebauer-Schwetschke A.-G.

Referent: Prof. Dr. C. Tubandt.
Korreferent: Geh.-Rat Prof. Dr. D. Vorländer.
Tag der mündlichen Prüfung: 12. Mai 1926.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

I. Einleitung.

Durch exakte Überführungsmessungen ist von Tubandt und seinen Mitarbeitern festgestellt worden, daß in festen Salzen, soweit sie den Strom elektrolytisch leiten, immer nur eine Ionenart wandert, während die andere Ionenart im elektrischen Felde keine nachweisbare Ortsveränderung erfährt.

Eine befriedigende Erklärung für diese auffallende Erscheinung steht bis heute noch aus. Sicher ist, daß sie nicht, wie gelegentlich geäußert worden ist, in der jeweiligen Versuchsanordnung begründet liegt, sondern eine Eigenschaft des Kristallbaus darstellt[1]). Es erscheint danach von besonderer Wichtigkeit, daß, unabhängig von den Vorgängen bei der Elektrolyse, die Ionenbeweglichkeit auch noch auf einem zweiten Wege, nämlich durch Messung der Selbstdiffusion untersucht werden kann.

Als erster hat Hevesy[2]) die Selbstdiffusion in festem Blei und die der Bleiionen in festem Bleichlorid exakt zu messen versucht. Entgegen den Ergebnissen der Überführungsmessungen Tubandts, wonach in festem Bleichlorid nur die Chlorionen beweglich sind, fand er bei diesen Versuchen eine ziemlich beträchtliche Diffusion der Bleiionen. Konnte man zunächst daran denken, die Ursache dieser Diskrepanz darin zu suchen, daß die Untersuchungen Hevesys bei Temperaturen in der Nähe des Schmelzpunktes, diejenigen Tubandts dagegen bei etwa 200° tiefer liegenden Temperaturen ausgeführt waren, wo andere Verhältnisse hinsichtlich der Ionenbeweglichkeit vorliegen konnten, so haben neuere Überführungsmessungen doch gezeigt, daß auch bei nahe an den Schmelzpunkt heranreichenden Temperaturen die Bleiionen im elektrischen Felde unbeweglich bleiben.

Des weiteren haben fast gleichzeitig Tubandt und Reinhold sowie Braune[3]) und Kahn Versuche angestellt, die Selbstdiffusion der Kationen in den elektrolytisch, und zwar rein kationtisch, leitenden Salzen Ag_2S und Cu_2S zu messen. Sieht man von einem

[1]) Tubandt und Reinhold, Z. Elektrochemie 31 (1925), 84.
[2]) Hevesy, Ann. d. Phys. 65, 216 (1921). Wiener Ber. 132 (2a).
[3]) Braune u. Kahn, Z. f. phys. Ch. 112 (1924), Z. Elektrochem. 31 (1925).

Rechenfehler Braunes ab, der sämtliche Werte um den Faktor 4 zu groß findet, so stimmen die Resultate leidlich miteinander überein. Dem Absolutwerte nach sind die gefundenen Diffusionskonstanten von derselben Größenordnung wie bei der Diffusion von Salzen in wässriger Lösung. Die Konstante der Selbstdiffusion der Anionen in Ag_2S findet Braune um viele Größenordnungen kleiner als die der Kationen; die daraus errechneten Überführungszahlen besagen, daß tatsächlich praktisch einseitige Ionenwanderung vorliegt.

Da man aus der Selbstdiffusion die Häufigkeit des Platzwechsels[1]) der Gitterbausteine berechnen und damit eine Größe bestimmen kann, die für unsere Anschauungen von der Dynamik der Kristallgitter von Bedeutung sein würde, so erscheint es erwünscht, weiteres Tatsachenmaterial über die Selbstdiffusion in festen Salzen zu gewinnen. Praktisch ist das freilich eine sehr schwierige Aufgabe. Die einzige völlig einwandfrei erscheinende Methode, die Benutzung eines radioaktiven Isotopen als Indikator, wie sie von Hevesy benutzt wurde, ist in ihrer Anwendbarkeit naturgemäß viel zu beschränkt, um größere Bedeutung erlangen zu können. Es bleibt daher, um weiter zu kommen, nichts anderes übrig, als, so wie dies die oben zitierten Autoren taten, der zu untersuchenden Substanz eine mit ihr mischbare Verbindung mit gemeinsamem Anion bzw. Kation als Indikator zuzusetzen. Ist es schon nicht immer leicht, ein solches geeignetes Indikatorsalz zu finden, so wird man sich bei Anwendung dieser Methode erst recht immer zu fragen haben, wieweit die gefundene Diffusionskonstante nun auch die der Selbstdiffusion wiedergibt bzw. ihr nahe kommt. Ein Kriterium dafür wird unten angegeben.

In Fällen, wo sich direkte Diffusionsversuche nicht durchführen lassen, sei es, daß die Diffusion zu langsam verläuft, sei es, daß Mischkristalle mit solchen Salzen, die als Indikatoren dienen könnten, sich nicht auffinden lassen, würde es bereits von Wichtigkeit sein, wenn es gelänge, die Diffusionskonstante, wenigstens näherungsweise, aus den meist leichter zu ermittelnden Leitfähigkeiten und Überführungszahlen zu berechnen. Um diese Möglichkeit zu prüfen, haben wir zu unseren Diffusionsversuchen vornehmlich solche Salze gewählt, deren Leitfähigkeit entweder bereits bekannt war, oder von uns exakt gemessen werden konnte.

Zwar hat schon Hevesy (l. c.) „Platzwechselkonstanten" aus der Leitfähigkeit berechnet, aber aus dem, was wir oben über das Bleichlorid, an dem er seine Rechnung bestätigt fand, sagten,

[1]) Braune, Z. f. phys. Ch. 110 (1924), 147.

ergibt sich, daß er seiner Rechnung ganz andere Annahmen über den Anteil der Pb-Ionen am Stromtransport hätte zugrunde legen müssen, wodurch aber dann jegliche Übereinstimmung seiner Rechnung mit dem Versuch hinfällig würde.

Wenn wir uns zum Ziel setzten, eventuelle Beziehungen zwischen Leitfähigkeit und Diffusion klarzustellen, so mußten wir von Anfang an als weiteres Ziel im Auge haben, auch wirklich die Selbstdiffusion zu messen. Diesem Zweck dienten die im ersten Teil angeführten Leitfähigkeitsmessungen an Mischkristallen. Im theoretischen Teil setzen wir dann auseinander, welche Faktoren eine Abweichung der gemessenen Diffusionskonstanten von der Selbstdiffusion bedingen und wie man diese Abweichungen durch Korrekturen kompensieren kann. Die dazu nötigen Überführungszahlen von Mischkristallen konnten wir z. T. schon vollendeten Arbeiten entnehmen; für das wichtigste System, Ag I — Cu I, benutzten wir die Zahlen aus den noch unabgeschlossenen Messungen Rindtorffs, die dieser auf Veranlassung von Herrn Professor Tubandt im Hinblick auf die Ergebnisse und Ziele der vorliegenden Arbeit ausführte.

Die experimentellen Methoden und Ergebnisse stellen wir im ersten Teil unserer Arbeit ohne näheres Eingehen auf die theoretischen Konsequenzen zusammen, da eine Diskussion der Resultate nur bei Kenntnis des gesamten Materials fruchtbar ist.

II. Experimenteller Teil.

1. Anordnung und Auswertung der Versuche.

Diffusionsmessungen an gelösten Stoffen werden gewöhnlich so ausgeführt, daß man in einem zylindrischen Gefäß eine Schicht der Lösung von bekannter Höhe mit einer dreimal so hohen Schicht des Lösungsmittels überschichtet, das System eine bestimmte Zeit auf der Versuchstemperatur erhält und dann das Ganze in vier gleich hohe Schichten trennt, in denen man den Gehalt an gelöster Substanz bestimmt.

Aus den gefundenen Salzgehalten der einzelnen Schichten ermittelt man mit Hilfe der Stefan-Kawalkischen Tabellen[1]) die zugehörigen Werte von $\frac{h}{2\sqrt{Dz}}$ und erhält daraus dann durch Einsetzen der bekannten Werte für die Höhe h und die Versuchsdauer z die Diffusionskonstante D. Die für die verschiedenen Zylinder

[1]) Stefan, Wien. Ber. 79, II (1879), 161. Kawalki, Wied. Anm. 52 (1894), 166.

erhaltenen Werte vereinigt man zu einem Mittelwert, wobei man jedem einzelnen entsprechend der Änderung des Salzgehaltes der betreffenden Schicht ein besonderes Gewicht beilegt. (Näheres bei Kawalki[1]).)

Bei der Rechnung ist besonders darauf zu achten, daß die Höhe jeder Schicht gleich $2h$ zu setzen, in der Formel also nur die halbe Zylinderhöhe einzusetzen ist. Nichtbeachtung dieses Umstandes ist die Ursache zahlreicher falscher Wertangaben für D, die man in der Literatur findet. Auch Braune ist dadurch ein Fehler unterlaufen, durch den alle seine Werte um den Faktor 4 zu groß sind. Stefan hat seine Tabellen für Argumente $\frac{h}{2\sqrt{Dz}}$ von 0,10 bis 0,60 ausgerechnet. Bei höheren Argumenten wird die Genauigkeit der Werte geringer, doch läßt sich das bei festen Körpern mit sehr kleinen Diffusionsgeschwindigkeit kaum umgehen. Um auch solche Versuche noch auswerten zu können, haben wir die Tabellen erweitert bis zu Argumenten $\frac{h}{2\sqrt{Dz}} = 5$. Es sei bemerkt, daß inzwischen auch von anderer Seite die Tabellen bis zu $\frac{h}{2\sqrt{Dz}} = 0{,}84$ berechnet worden sind[2]). Wir führen die Tabellen hier in der Kawalki'schen Schreibweise an. Mit I bezeichnen wir den Zylinder, der ursprünglich die gelöste Substanz enthielt.

Die Methodik bei der Untersuchung fester Stoffe haben wir direkt von der für gelöste Stoffe übernommen. Soll in einer Verbindung MX die Diffusion der M-Ionen untersucht werden, so läßt man Mischkristalle mit einer zweiten Verbindung M_1X gegen das reine Salz diffundieren.

Für die praktische Ausführung hat man zwei Möglichkeiten. Entweder man gießt die beiden Schichten aufeinander, so daß man nur eine Trennungsfläche hat und ein ziemlich sicherer Kontakt der Schichten gewährleistet ist. Dies ist die Methode, die Braune anwendet. Man kann dagegen einwenden, daß durch das Aufschmelzen unter Umständen bereits eine merkliche Grenzverschiebung hervorgerufen werden könnte.

Wir arbeiten nach dem Vorgange von Tubandt und Reinhold mit gepreßten Zylindern, so zwar, daß ein Zylinder aus dem Salzgemisch und drei gleich hohe Zylinder aus dem reinen Salz mit sorgfältig geschliffenen Endflächen in einer Schraubenpresse fest aneinandergepreßt und dann auf die Versuchstemperatur gebracht

[1]) Kawalki, l. c.

[2]) G. Jander u. H. Schulz, Kolloidzeitschr. 36 (1925) Erg. Heft S. 109.

Diffusionstabellen.

$\frac{h}{2\sqrt{Dz}}$	IV	III	II	I
0,64		76	2127	7798
0,68		54	2019	7926
0,72		39	1922	8041
0,76		27	1828	8144
0,80		18	1744	8238
0,84		12	1665	8323
0,88		9	1593	8399
0,92		5	1525	8469
0,96		4	1463	8533
1,00		3	1406	8593
1,08		1	1301	8697
1,16			1212	8786
1,24			1132	8868
1,30			1078	8922
1,38			1014	8986
1,42			984	9016
1,50			937	9063
2,00			707	9293
3,00			472	9528
4,00			356	9644
5,00			285	9715

werden. Die gegen die Braunesche Arbeitsweise zu erhebenden Bedenken kommen hierbei nicht in Frage, allerdings auf Kosten der Sicherheit der Kontakte. Bei spröden Salzen lassen diese Kontakte ohne Zweifel häufig viel zu wünschen übrig. Bei mehr oder weniger plastischen Salzen dagegen lassen sich Kontaktfehler bei sorgfältigem Arbeiten so gut wie ganz vermeiden.

Bei dem von uns untersuchten Jodsilber glauben wir mit Sicherheit behaupten zu dürfen, daß die aus mangelhaften Kontakten sich ergebenden Fehler in jedem Falle unter der Grenze der übrigen Versuchsfehler liegen. Auf der anderen Seite aber besitzt die von uns benutzte Arbeitsweise den großen Vorzug, daß man, vorausgesetzt, daß sich die Zylinder noch dem Versuch wieder glatt trennen lassen, die diffundierte Substanzmenge ohne zeitraubende und oft nur sehr schwierig durchzuführende Analyse, einfach durch Wägung der Zylinder genau ermitteln kann.

Zur Erhitzung auf die Versuchstemperatur wurde ein elektrischer Platinwiderstandsofen in Verbindung mit einem Heraeusschen Thermoregulator verwendet. Bei niederen Temperaturen wurde mit einer Akkumulatorenbatterie von 24 Volt geheizt, ohne Anwendung eines Temperaturreglers.

Die die Salzzylinder haltende kleine Schraubenpresse war bei nicht allzu luftempfindlichen Substanzen in einem Mantelgefäß untergebracht, durch das dauernd ein Strom von Stickstoff hindurch geleitet wurde. Sehr empfindliche Substanzen wurden mitsamt der Presse in einem Hartglasrohr unter Stickstoff eingeschmolzen.

Die Zylinder wurden in einer Stahlform mittels einer starken Differentialschraubenpresse aus genau abgewogenen Substanzmengen gepreßt. Hatten sie dann noch nicht genau die gleiche Höhe, so wurden sie abgeschliffen und poliert. Der Rechnung wurden, da während des Versuchs, wenigstens bei den plastischen Substanzen, oft merkliche Deformationen eintraten, die nach dem Versuch gemessenen Zylinderhöhen zugrunde gelegt.

Bei lichtempfindlichen Substanzen wurden sämtliche Operationen bei rotem Licht ausgeführt.

2. Das System Ag I — Cu I.

Das Zustandsdiagramm von Ag I — Cu I ist von Quercigh[1]) aufgenommen worden (siehe Diagramm 1). Es befindet sich, abgesehen von der nach ihm zwischen 440° und 402° existierenden β-Modifikation des Cu I, in bester Übereinstimmung mit Rodwells dilatometrischem Befund.

Das Jodsilber tritt in einer regulären α- und einer hexagonalen β-Modifikation (Umwandlungspunkt 144,6°) auf. Das Kupferjodür ist nach Quercigh trimorph. α- und γ-Modifikation sind regulär; die zwischen 402° und 440° stabile β-Modifikation konnte nur an ihrer Doppelbrechnung erkannt werden, während die thermische und dilatometrische Untersuchung nichts davon erkennen ließ.

α-Cu I und α-Ag I sind in allen Verhältnissen mischbar; von β-Cu I existieren nach Quercigh in einem eng begrenzten Gebiet Mischkristalle mit Ag I, während γ-Cu I bis auf eine Mischungslücke auf der Ag I-Seite mit Ag I mischbar ist.

Die angewandten Salze wurden unter den im hiesigen Laboratorium erprobten Vorsichtsmaßregeln dargestellt (über die Behandlung des Cu I siehe S. 28.)

a) Diffusion in Ag I mit Cu I als Indikator.

Das Gemisch wurde aus genau abgewogenen Mengen der Komponenten im Jenaer Reagenzglas unter Stickstoff geschmolzen und, um vollständige Homogenisierung der Mischkristalle zu er-

[1]) Quercigh, Atti R. Accad. Linc. [5] 23 I (1914), 446, 711, 825.

zielen, bei Temperaturen dicht unterhalb des Schmelzpunktes getempert. Es enthielt genau 5 Gewichtsprozent CuI.

Die Bestimmung der diffundierten Substanzmenge in den einzelnen Zylindern geschah im allgemeinen durch Wägung der Zylinder. Nach dem zuerst von Reinhold bei Ag_2S experimentell streng bestätigt gefundenen Gesetz vom äquivalenten Ionenaustausch findet auch hier nur zwischen den beweglichen Ag- und Cu-Ionen ein Platzwechsel statt.

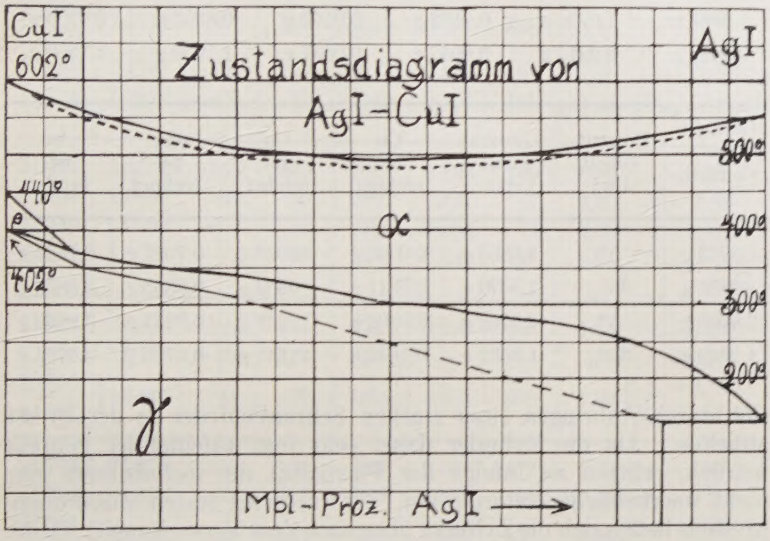

Diagramm 1.

Die in einen Zylinder hineindiffundierte Menge von Cu verhält sich daher zur Gewichtsabnahme dieses Zylinders wie das Atomgewicht des Kupfers zur Differenz der Atomgewichte von Ag und Cu. Das Gesetz wurde von uns bei der Diffusion von AgI—CuI-Gemischen gegen reines AgI durch eine Reihe von Analysen, von denen hier einige angeführt seien, bestätigt gefunden. Die Analyse erfolgte durch elektrolytische Abscheidung des Silbers und Kupfers aus cyankalischer Lösung.

Da das Jodsilber bei der Umwandlung von der β- in die α-Modifikation sein Volumen vermindert, so berühren die bei gewöhnlicher Temperatur fest aufeinander gepreßten Zylinder oberhalb des Umwandlungspunktes einander nur noch lose. Hierdurch wurden unsere ersten Versuche unbrauchbar. Dem Übelstand ließ

Versuche über den äquivalenten Ionenaustausch.

Gewicht des AgI-Zylinders vor d. Vers.	Gewicht nach dem Versuch	Cu berechnet	Cu gefunden	Ag berechnet	Ag gefunden
1,6834 g	1,6771 g	0,0091 g	0,0095 g	0,7581 g	0,7583 g
1,4972 g	1,4391 g	0,0834 g	0,0828 g	0,5465 g	0,5466 g
1,9861 g	1,9790 g	0,0102 g	0,0100 g	0,8952 g	0,8955 g
3,9243 g	3,9214 g	0,0042 g	0,0037 g	1,7959 g	1,7950 g

Gewicht des Gemisch-zyl.	Prozent-gehalt CuI	Gewicht nach d. Versuch	Cu be-rechnet	Cu ge-funden	Ag be-rechnet	Ag ge-funden
1,6733 g	5%	1,6863 g	0,0092 g	0,0093 g	0,7621 g	0,7624 g
1,4896 g	35%	1,5470 g	0,0911 g	0,0902 g	0,5853 g	0,5856 g
2,0603 g	5%	2,0702 g	0,0202 g	0,0201 g	0,9233 g	0,9230 g
1,9349 g	30%	1,9551 g	0,1644 g	0,1641 g	0,6720 g	0,6724 g

sich durch Anbringen einer starken Schraubenfeder in der Presse abhelfen. Da die Zylinder dabei sehr fest aufeinander gepreßt wurden, erlitten sie infolge der Plastizität des α-Jodsilbers eine nicht unerhebliche Deformation. Trotz dieses festen Zusammenpressens ließen sich die Zylinder aber nach dem Versuch meist wieder glatt voneinander trennen; gewöhnlich springen sie infolge der beim Abkühlen des Jodsilbers unter den Umwandlungspunkt auftretenden Spannungen beim Öffnen der Presse ganz von selbst auseinander.

Sehr störend war die Bildung von Längsrissen, die beim Abkühlen des öfteren eintrat, besonders bei Zylinder III und IV. In solchen Fällen wurde auf getrennte Wägung der beiden Zylinder verzichtet, ebenso wenn sich Zylinder I und II nicht ohne Gewalt trennen ließen. Daß letzteres oft eintritt, entspricht einer schon bei Überführungsmessungen gemachten Erfahrung, daß sich nämlich Zylinder verschiedener Zusammensetzung schwerer trennen lassen als völlig gleichartige. In einigen Fällen, wo glatte Trennungen mißlangen, mußte zur Analyse der einzelnen Zylinder gegriffen werden.

Wir geben die Versuche hier wieder:

Diffusion eines Gemisches mit 5 Gewichtsprozent CuI gegen reines AgI.

Versuchsresultate.[1])

Gewicht v. d. Vers.	Gewicht n. d. Vers.	Δ	Cu berechnet	10000	$\frac{h}{2\sqrt{Dz}}$	p	D	
1,2949	2,5716	+57	133	6045	0,151	238	1,19	$t = 184^0$
1,2710								$h = 0{,}121$ cm
1,2830	1,2795	—35	50	2273	0,139	64	1,40	$z = 0{,}135$ Tag
1,2714	1,2688	—26	37	1682	0,155	165	1,12	$D_{184} = [1{,}24] = 1{,}20$
2,0414	2,0557	+143	135	3947	0,192	165	0,99	$t = 178^0$
2,0149	2,0082	—67	96	2807	0,151	67	1,60	$h = 0{,}220$
2,0149	2,0099	—50	72	2105	0,162	73	1,38	$z = 0{,}333$
1,9811	1,9784	—27	39	1140	0,190	149	1,01	$D_{178} = [1{,}25] = 1{,}15$
2,0872	2,0999	+127	167	4718	0,240	285	1,14	$t = 182^0$
2,0856	2,0772	—84	121	3418	—	—	—	$h = 0{,}209$
2,1010	4,1846	—46	66	1864	0,253	305	1,03	$z = 0{,}166$
2,0882								$D_{182} = 1{,}08$
2,0722	2,0878	+156	122	3516	0,167	172	1,17	$t = 180^0$
2,0710	2,0632	—78	112	3228	0,252	10	[0,51]	$h = 0{,}208$
2,0566	4,1164	—79	113	3256	0,180	232	1,00	$z = 0{,}333$
2,0677								$D_{180} = [0{,}89] = 1{,}07$
1,9966	2,0091	+125	153	4567	0,210	305	1,68	$t = 227^0$
2,0314	2,0237	—77	110	3284	—	—	—	$h = 0{,}222$
2,0469	4,0511	—50	72	2149	0,235	348	1,34	$z = 0{,}166$
2,0092								$D_{227} = [1{,}51] = 1{,}50$
2,0773	2,0920	+147	135	3890	0,188	170	1,34	$t = 226^0$
2,0742	2,0672	—70	100	2882	0,162	68	1,80	$h = 0{,}217$
2,0818	2,0771	—47	67	1931	0,185	76	1,38	$z = 0{,}25$
2,0841	2,0810	—31	45	1297	0,179	156	1,47	$D_{226} = [1{,}50] = 1{,}46$

[1]) In der Tabelle sind die Zylinder in der Reihenfolge: Gemischzylinder (I), Jodsilberzylinder (II, III, IV) angeführt.

Gewicht v. d. Vers.	Gewicht n. d. Vers.	Δ	Cu berechnet	10000	$\frac{h}{2\sqrt{Dz}}$	p	D	
2,0868 2,0590	4,1517	+59	263	7535	0,218	398	1,75	$t = 277^0$ $h = 0,235$
2,0553	2,0510	—43	62	1776	0,205	156	1,98	$z = 0,166$
1,9752	1,9735	—17	24	688	0,227	192	1,61	$D_{277} = [1,78] = 1,76$
2,0565	2,0700	+135	148	4302	0,213	323	1,80	$t = 278^0$
2,0327	2,0251	—76	109	3169	0,219	75	1,70	$h = 0,233$
1,9951	1,9911	—40	57	1657	0,220	156	1,68	$z = 0,166$
2,0419	2,0398	—21	30	872	0,210	241	1,86	$D_{278} = [1,76] = 1,78$
2,0809 2,0331	4,1219	+79	235	6752	0,180	225	1,95	$t = 280^0$ $h = 0,205$
2,0545	2,0494	—51	73	2098	0,163	73	2,38	$z = 0,166$
1,9583	1,9555	—28	40	1149	0,189	149	1,76	$D_{280} = [2,02] = 1,95$
2,0775 2,1146	4,1992	+71	244	6991	0,191	—	1,78	$t = 276^0$ $h = 0,208$
2,1103 2,1114	4,2144	—73	105	3009				$z = 0,166$ $D_{276} = 1,78$
2,0780 2,0311	4,1146	[+71][1]	244	7052	0,194	215	2,12	$t = 321^0$ $h = 0,233$
2,0151	2,0102	[—45]	65	1879	0,192	80	2,16	$z = 0,166$
2,0374	2,0346	[—26]	37	1069	0,194	149	2,12	$D_{321} = [2,13] = 2,13$
2,0795 2,0315	4,1173	+63	256	7293	0,205	398	2,56	$t = 381^0$ $h = 0,232$
2,0029	1,9985	—44	63	1795	0,203	156	2,62	$z = 0,125$
1,9915	1,9893	—22	32	912	0,207	241	2,52	$D_{381} = [2,57] = 2,56$

[1]) Die bei diesem Versuch beobachtete Gewichtsabnahme des gesamten Zylindersystems ist im Verhältnis der Cu-Gehalte der einzelnen Zylinder auf diese verteilt worden.

Gewicht v. d. Vers.	Gewicht n. d. Vers.	Δ	Cu berechnet	10000	$\frac{h}{2\sqrt{Dz}}$	p	D	
2,0424	2,0564	+140	139	4041	0,197	167	2,63	$t = 375^0$
2,0402	2,0327	—75	108	3140	0,211	38	2,29	$h = 0{,}226$
2,0447	2,0403	—44	63	1831	0,198	80	2,61	$z = 0{,}125$
2,0474	2,0450	—24	34	988	0,201	120	2,53	$D_{375} = [2{,}52] = 2{,}56$
2,0809	4,1246	[+72] [1]	244	7031	0,193	215	2,91	$t = 428^0$
2,0369								$h = 0{,}233$
1,9434	1,9383	[—49]	70	2017	0,174	76	3,60	$z = 0{,}125$
1,9369	1,9345	[—23]	33	951	0,204	120	2,61	$D_{428} = [3{,}04] = 2{,}95$
Analyse			132	3882	0,188	170	2,97	$t = 472^0$
			102	3000	0,181	55	3,20	$h = 0{,}229$
			106	3118	0,186	225	3,06	$z = 0{,}125$
								$D_{472} = [3{,}08] = 3{,}04$
2,0461	2,0605	[+148] [1]	130	3801	0,183	170	3,08	$t = 474$
2,0411	4,0791	[—120]	172	5029	—	—	—	$h = 0{,}227$
2,0506								$z = 0{,}125$
2,0396	2,0365	[—28]	40	1170	0,188	149	2,92	$D_{474} = [3{,}00] = 3{,}00$
2,0824	2,0976	+152	130	3704	0,177	175	3,41	$t = 468^0$
2,0948	2,0873	—75	108	3077	0,196	48	2,78	$h = 0{,}231$
2,0914	2,0867	—47	67	1909	0,186	76	3,09	$z = 0{,}125$
2,1013	2,0981	—32	46	1311	0,178	156	3,36	$D_{468} = [3{,}16] = 3{,}27$

In den Tabellen ist h die halbe Zylinderhöhe in cm, z die Versuchsdauer in Tagen, D die Diffusionskonstante in cm^2 Tag $^{-1}$. Unter Δ stehen die Gewichtsänderungen, die die einzelnen Zylinder durch die Diffusion erfahren haben, in der nächsten Spalte die daraus berechneten, in ihnen enthaltenen Cu-Mengen; in der darauf folgenden Spalte sind diese Mengen auf die Gesamtkonzentration 10000 umgerechnet. Unter $\frac{h}{2\sqrt{Dz}}$ stehen die aus den Tabellen entnommenen Argumentwerte, während unter p die ihnen beizulegenden Gewichte (vgl. S. 6) angegeben sind. Bei der Diffusionskonstanten D bedeutet der Wert in eckigen Klammern den einfachen Mittelwert, während die zweite Zahl das unter Berücksichtigung des den Einzelwerten beizulegenden verschiedenen Gewichtes gewonnene Mittel darstellt, also $D = \frac{\Sigma pD}{\Sigma p}$.

[1] Siehe Anmerkung auf der vorigen Seite.

Eine graphische Darstellung der Versuche gibt Diagramm 2.

Die Übereinstimmung der bei den einzelnen Versuchen gefundenen Werte ist durchaus befriedigend. Auch die Übereinstimmung der aus den verschiedenen Zylindern innerhalb desselben Versuchs gefundenen Werte kann befriedigen; stärkere Abweichungen finden sich im allgemeinen nur bei dem zweiten Zylinder, fallen aber für

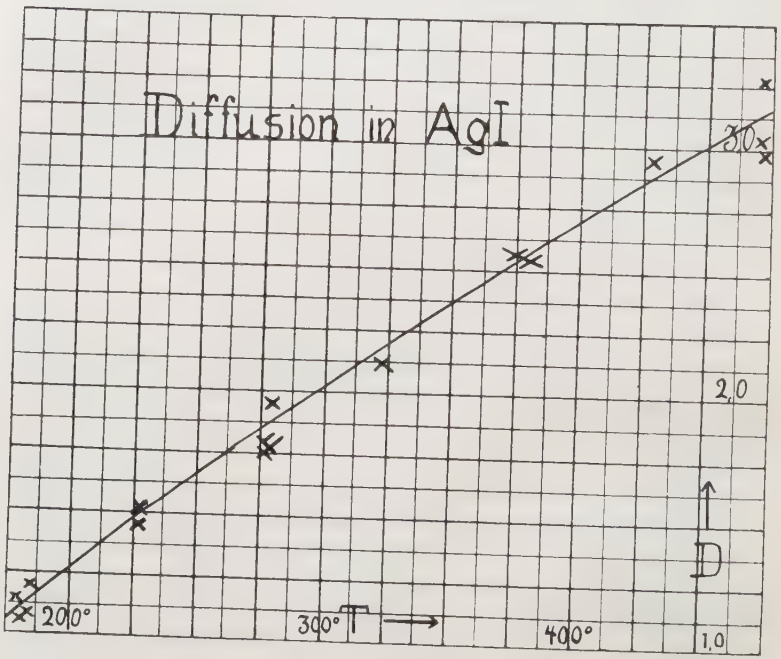

Diagramm 2.

das Gesamtresultat nicht sehr ins Gewicht.[1]) Infolge der besonderen im II. Zylinder herrschenden Verhältnisse können schon um nur wenige Prozent zu hoch gefundene Konzentrationen bewirken, daß man einen Wert erhält, der nach den Tabellen unmöglich ist. Manche älteren Autoren ließen bei der Berechnung von Diffusionskonstanten den zweiten Zylinder überhaupt unberücksichtigt.

Um einen Anhalt zu bekommen, wie sich die Ionenbeweglichkeit mit der Konzentration ändert, stellten wir einige Diffusions-

[1]) S. Kawalki, l. c.

versuche an Mischkristallen verschiedener Konzentrationen an. Einmal ließen wir ein Ag I — Cu I-Gemisch[1]) mit 30% Cu I gegen ein solches mit 20% diffundieren, dann ein 50prozentiges gegen ein 40-prozentiges Gemisch. Das Versuchssystem wurde in eine besondere kleine, mit Feder versehene Presse eingespannt, die wegen der Empfindlichkeit der Gemische mit höherer Cu I-Konzentration in einem Glasrohr unter Stickstoff eingeschmolzen wurde. Es stellte sich heraus, daß die Feder bei diesen Gemischen, die viel spröder sind als das reine Jodsilber, keinen wirklich vollkommenen Kontakt erzwingen konnte. Die Versuchsgenauigkeit reicht aber trotzdem hin, den Verlauf der Diffusion zu übersehen, auf den es uns hier allein ankommt. Für die genauere Bestimmung der Konzentrationsabhängigkeit dürfte es zweckmäßiger sein, Leitfähigkeitsmessungen heranzuziehen[2]), da ja bei der Diffusion weder die Konzentration, auf die sich die Versuche beziehen, noch das Verhältnis der gefundenen Größe zur Selbstdiffusion genau definierbar ist (s. u.).

Die Auswertung der Versuche erfolgte durch Wägung auf Grund des Gesetzes vom äquivalenten Ionenaustausch, das auch hier durch Analysen bestätigt wurde. Wir führten die Versuche bei möglichst niedriger, aber noch oberhalb der Kurve der beginnenden Umwandlung gelegener Temperatur aus.

Wie ein Vergleich mit den bei derselben Temperatur gefundenen Werten bei reinem Ag I zeigt (Diagramm 2), nimmt die Ionenbeweglichkeit mit wachsender Cu I-Konzentration ab.

Tabelle 1. Diffussion in Ag I — Cu I-Mischkristallen. Mittelwerte.

Cu I-Konzentration des I. Zylinders	Cu I-Konzentration des II.—IV. Zylinders	t	D
30%	20%	301°	1,1
50%	40%	340°	1,1

b) Diffusion in CuI mit AgI als Indikator.

In gleicher Weise wie die Diffusion in Jodsilber mit Kupferjodür als Indikator haben wir umgekehrt auch die Diffusion in Kupferjodür mit Jodsilber als Indikator zu messen versucht. Bezüglich der Natur des Leitvermögens des Kupferjodürs wissen wir

[1]) Die Konzentrationen sind in Gewichtsprozenten angegeben.

[2]) Anmerkung beim Druck: Diese Messungen sind inzwischen von Tubandt und Rindtorff ausgeführt und bestätigen unsere Resultate.

aus Untersuchungen von Tubandt und Rindtorff, daß die Verbindung oberhalb 402° rein elektrolytisch leitet, und zwar rein kationtisch: unterhalb 402° setzt gemischte Leitung ein, deren elektrolytische Komponente wiederum ausschließlich in Kationenbeweglichkeit besteht, während von etwa 240° abwärts reine Elektronenleitung stattfindet.

Das Salz ist so spröde, daß zwischen den daraus gepreßten Zylindern ein vollkommener Kontakt nur schwer zu erreichen ist. Wir mußten deshalb die Zylinder bei den Diffusionsversuchen sehr fest aufeinanderpresen und dabei fast regelmäßig auftretende Längsrisse mit in Kauf nehmen. Nach dem Versuch ließen die Zylinder sich gewöhnlich nur schwierig trennen, so daß kleine Verluste durch Absplittern oft nicht zu vermeiden waren. Wir verzichteten daher von vornherein auf die Gehaltsbestimmung durch Wägung und stellten die Konzentration des als Indikator dienenden Silberions in den einzelnen Zylindern durch Analyse fest (Elektroanalyse in cyankalischer Lösung). Das Ausgangsgemisch enthielt zirka 6 Gewichtsprozent Jodsilber.

Diffusion eines Gemisches mit 6 % AgI gegen CuI.
Versuchsresultate.

Ag anal.	10 000	$\frac{h}{2\sqrt{Dz}}$	p	D	
119	3067	0,140	154	1,54	$h = 0{,}159$ cm
115	2964	0,175	60	0,99	$z = 0{,}208$ Tag
87	2242	0,143	71	1,48	$t = 414°$
67	1727	0,153	165	1,30	$D = {}_{414}[1{,}33]$ $= 1{,}36$
147	3741	0,179	175	1,12	$h = 0{,}169$ cm
104	2646	0,125	54	2,28	$z = 0{,}200$ Tag
81	2061	0,168	73	1,26	$t = 412°$
61	1552	0,163	167	1.34	$D_{412} = [1{,}47]$ $= 1{,}35$
132	3142	0,144	165	2,11	$h = 0{,}171$ cm
124	2952	0,173	60	1,46	$z = 0{,}166$ Tag
89	2119	0,160	73	1,71	$t = 443°$
75	1786	0,149	163	1,98	$D_{443} = [1{,}82]$ $= 1{,}91$

Ag anal.	10 000	$\frac{h}{2\sqrt{Dz}}$	p	D	
127	3387	0,159	171	1,67	$h = 0{,}168$ cm
98	2613	0,119	49	3,00	$z = 0{,}166$ Tag
82	2187	0,151	73	1,85	$t = 449^0$
68	1813	0,147	163	1,94	$D_{449} = [2{,}12] = 1{,}94$
132	3112	0,143	165	2,15	$h = 0{,}171$ cm
111	2618	0,126	54	3,05	$z = 0{,}166$ Tag
181	4269	0,137	214	2,34	$t = 480^0$ $D_{480} = [2{,}51] = 2{,}36$
133	3284	0,153	171	2,58	$h = 0{,}174$ cm
112	2765	0,145	64	2,87	$z = 0{,}125$ Tag
92	2272	0,139	64	3,13	$t = 473^0$
68	1679	0,156	165	2,48	$D_{473} = [2{,}76] = 2{,}66$
206	3872	0,187	170	2,67	$h = 0{,}216$ cm
162	3045	0,189	55	2,61	$z = 0{,}125$ Tag
101	1898	0,190	76	2,59	$t = 508^0$
63	1184	0,187	149	2,67	$D_{508} = [2{,}64] = 2{,}65$
128	3265	0,152	171	2,56	$h = 0{,}177$ cm
112	2857	0,159	67	2,35	$z = 0{,}132$ Tag
85	2168	0,154	73	2,50	$t = 511^0$
67	1709	0,154	165	2,50	$D_{511} = [2{,}48] = 2{,}50$
130	3283	0,153	171	2,86	$h = 0{,}183$ cm
113	2854	0,158	67	2,68	$z = 0{,}125$ Tag
89	2247	0,143	71	3,28	$t = 510^0$
64	1616	0,159	165	2,65	$D_{510} = [2{,}87] = 2{,}82$

Wie die vorstehende Versuchszusammenstellung und Tabelle 21, S. 43 erkennen lassen, kommt die bei 440° erfolgende Umwandlung in den Werten der Diffusionskonstanten nicht zum Ausdruck.

Von γ-Cu I führen wir hier nur die Endresultate an, Tabelle 2. Die Werte sind schlecht reproduzierbar. Offenbar spielen bei der niederen Versuchstemperatur Kontaktfehler eine sehr große Rolle,

so daß hier unsere Methode für exaktere Messungen zu versagen scheint. Die angeführten Werte können nur den Anspruch erheben, einen Überblick über den allgemeinen Verlauf der Diffusion zu geben. Da man bei dem in diesem Temperaturgebiet gemischt leitenden Kupferjodür auch auf dem Wege über Leitfähigkeits- und Überführungsmessungen mit ebenso großen Schwierigkeiten und Unsicherheiten rechnen muß, um zu einer Kenntnis der Ionenbeweglichkeiten zu gelangen, ist auch von dieser Seite her einstweilen nicht mehr zu erwarten.

Tabelle 2. Diffusionskonstanten des γ-Cu I.

Vers.-Nr.	61	71	68	67	63	62	64
t^0	372°	365°	363°	363°	348°	297°	254°
D	0,47	0,29	0,20	0,16	0,1	0,01	0,0006

3. Chlorsilber.

Die Leitfähigkeit von Chlorsilber ist von Tubandt[1]) und Lorenz untersucht worden. Sie ist bei mittleren Temperaturen um einige Größenordnungen kleiner als die des Jodsilbers. Es war daher bei Diffusionsversuchen von vornherein mit langen Versuchsdauern zu rechnen. Als Indikatorsalze kamen Na Cl, Cu Cl und Li Cl in Frage. Um festzustellen, wie weit die gefundenen Diffusionswerte der Selbstdiffusion entsprechen können, haben wir Untersuchungen mit Na Cl und mit Cu Cl ausgeführt.

Ag Cl und Na Cl sind in allem Verhältnissen mischbar, beide Salze leiten den Strom rein elektrolytisch, und zwar ersteres nur durch die Kationen; bei letzterem scheint nach neueren Untersuchungen von Tubandt und Reinhold bei höheren Temperaturen neben dem Kation auch das Anion eine gewisse Beweglichkeit zu erlangen. Ag Cl und Cu Cl sind beschränkt mischbar mit einer Mischungslücke von 12 bis 92 Mol. % Cu Cl; das Eutektikum liegt bei 260°. Kupferchlorür ist nach Untersuchungen von Tubandt und Frers ein gemischter Leiter, dessen elektrolytische Leitung die Kationen besorgen, bei höheren Temperaturen leitet es rein elektrolytisch.

Das angewandte Chlorsilber und Kupferchlorür ist unter den üblichen Vorsichtsmaßregeln dargestellt worden; von Kochsalz

[1]) Tubandt und Lorenz, Z. f. phys. Ch. 87 (1914) 543.

wurde ein reines Präparat des Handels angewandt. Die Versuche wurden durch Wägung und durch Analyse ausgewertet, wobei das Gesetz des äquivalenten Ionenaustauschs innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler bestätigt werden konnte. Das Natriumchlorid wurde indirekt bestimmt durch elektrolytische Abscheidung des Silbers aus dem Gemisch. Bei den Chlorsilber-Kupferchlorür-Gemischen wurde die Analyse in der Weise ausgeführt, daß die Versuchszylinder im Wasserstoffstrom reduziert, das Metall in Salpetersäure gelöst, mit Schwefelsäure abgeraucht und aus dieser Sulfatlösung die beiden Metalle nacheinander elektrolytisch abgeschieden wurden.

Infolge der Zersetzlichkeit des Kupferchlorürs ließen sich bei den Versuchen mit Cu Cl als Indikator kleine Systemabnahmen (1,2 — 1,3 mg) auch beim Arbeiten in Stickstoffatmosphäre nicht vermeiden. Bei der Auswertung der Wägungsresultate wurde für diese Abnahme eine Korrektur angebracht, und zwar wurde angenommen, daß der Systemverlust dem ersten, dem Mischkristall-Zylinder zuzuschreiben sei. Der Mischkristallzylinder hatte eine Konzentration von fünf Gewichtsprozent Cu Cl. Die Versuchstemperatur bei diesen Versuchen betrug 238°, die Versuchsdauer fünf bis sieben Tage. Die Versuchsresultate sind in der folgenden Tabelle (S. 20) zusammengefaßt.

Als Mittelwert ergibt sich bei 238°: $D = 2{,}1 \cdot 10^{-2}$ cm² Tag^{-1}. Wie man sieht, ist die Übereinstimmung des durch Analyse ermittelten und des aus den Wägungsresultaten berechneten Kupfergehaltes gut.

Vorversuche mit Na Cl als Indikator ergaben eine Diffusionskonstante von $2 \cdot 10^{-5}$ cm² Tag^{-1} bei 300°. Um ausreichende Wirkungen zu erzielen, mußte eine Versuchsdauer von etwa vier Wochen in Aussicht genommen werden. Als Versuchstemperatur wählten wir 300°. Auf eine Variation der Versuchstemperatur mußte verzichtet werden, da bei noch niederer Temperatur keine merklichen Gewichtsänderungen zu erwarten waren, während bei höherer Temperatur die Trennung der Zylinder nicht mehr glatt durchgeführt werden kann.

Auch bei diesem System fand sich das Gesetz des äquivalenten Ionenaustausches innerhalb der Fehlergrenzen bestätigt. Das diffundierte Natrium gelangte während des Versuches nur bis in den II. Zylinder. Der Mischkristallzylinder enthielt fünf Gewichtsprozent Na Cl. Es ist bemerkenswert, daß dieses Gemisch gegenüber dem reinen Ag Cl schon ziemlich spröde ist.

Aus den Wägungsresultaten ergibt sich für die Diffusionskonstante der Mittwert: $D_{300} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$ cm² Tag^{-1}; aus den Ana-

Diffusion in AgCl (CuCl als Indikator). Versuchsresultate.

Gewicht v. d. Vers.	Gewicht n. d. Vers.	Δ	Δ Korr.	Cu aus Δ ber.	Cu anal.	10000 (ber.)	10000 (anal.)	Aus den Wägungsresultaten: $\frac{h}{2\sqrt{Dz}}$	p	$D\cdot10^2$	aus den Analysen: $\frac{h}{2\sqrt{Dz}}$	p	$D\cdot10^2$	$t = 238^0$
1,4725	1,4879	+ 154	+ 167	233		4 925		0,255	285	1,91				$h = 0{,}168$ cm
1,4911	1,4809	— 103	— 103	148		3 129		0,209	75	2,85				$z = 5{,}66$ Tag
1,4887	1,4837	— 50	— 50	72		1 522		0,238	156	2,20				$D_{238}^{\text{wäg.}} = [2{,}20] = 2{,}07 \cdot 10^{-2}$
1,4838	1,4824	— 14	— 14	20		423		0,259	151	1,86				
1,4693	1,4865	+ 172	+ 184	207	203	4404	4338	0,220	323	2,00	0,215	323	2,10	$h = 0{,}167$ cm
1,4922	1,4816	— 106	— 106	152	149	3234	3184	0,258	19	1,45	0,225	45	1,92	$z = 7{,}188$ Tag
1,4841	1,4787	— 54	— 54	77	78	1638	1667	0,223	156	1,95	0,219	156	2,03	$D_{238}^{\text{wäg.}} = [1{,}84] = 1{,}96 \cdot 10^{-2}$
1,4596	1,4572	— 24	— 24	34	38	723	812	0,223	192	1,95	0,215	241	2,10	$D_{238}^{\text{an}} = [2{,}04] = 2{,}07 \cdot 10^{-2}$
1,4802	1,4956	+154[1]	+ 165	361	206	7584	4365	0,22	350	2,07	0,217	323	2,13	$h = 0{,}168$ cm
1,4825	1,4740	— 85	— 85		147		3114				0,205	75	2,38	$z = 7{,}042$ Tag
1,4906	1,4848	— 58	— 58	83	82	1744	1737	0,209	156	2,29	0,210	156	2,27	$D_{238}^{\text{wäg.}} = [2{,}09] = 2{,}07 \cdot 10^{-2}$
1,4869	1,4847	— 22	— 22	32	37	672	784	0,229	192	1,90	0,218	241	2,10	$D_{238}^{\text{an.}} = [2{,}22] = 2{,}17 \cdot 10^{-2}$

[1]) Zylinder I und II waren unsicher zu trennen: deshalb wurde der Berechnung aus den Wägungsresultaten die Summe beider Zylinder zu Grunde gelegt.

lysenresultaten $D_{300} = 3{,}4 \cdot 10^{-5}$ cm² Tag $^{-1}$; das Mittel aus beiden beträgt $D_{300} = 2{,}6 \cdot 10^{-5}$ cm² Tag $^{-1}$. Die Übereinstimmung kann in Anbetracht der sehr kleinen Menge diffundierter Substanz als befriedigend angesehen werden.

Die Versuchsresultate sind in der folgenden Tabelle (S. 22) zusammengefaßt.

4. Bromsilber.

Beim Bromsilber liegen ganz ähnliche Verhältnisse vor wie beim Chlorsilber. Als Indikatorsalz wurde Na Br, mit dem das Bromsilber in allen Verhältnissen mischbar ist, verwandt. Ag Br und Li Br sind beschränkt mischbar; Diffusionsversuche damit hat Reinhold ausgeführt (vergl. S. 33).

Anordnung und Auswertung unserer Versuche erfolgte in gleicher Weise wie beim Chlorsilber. Der Gemischzylinder enthielt fünf Gewichtsprozent Na Br. Entsprechend der größeren diffundierten Na-Menge ist die Übereinstimmung der auf die Analyse und auf die Wägungsresultate sich stützenden D-Werte besser als beim Ag Cl.

Als Mittelwert bei 300° ergibt sich: $D_{300} = 2 \cdot 10^{-4}$ cm² Tag^{-1}, in Übereinstimmung mit dem Resultat von Vorversuchen. Die Versuche sind auf S. 23 zusammengestellt.

5. Die Diffusion der Anionen in Ag I.

Die vorstehenden Diffusionsmessungen bestätigen in weitestem Umfange die von Tubandt aus Überführungsmessungen gewonnene Erkenntnis, daß in festen Elektrolyten nur eine Ionenart freie Beweglichkeit besitzt. Damit ist nun aber nicht gesagt, daß die Ionen der anderen Art ihren Platz im Raumgitter überhaupt nicht zu wechseln vermögen, sondern nur, daß deren Beweglichkeit so gering ist, daß man sie durch Überführungsmessungen nicht mehr nachweisen kann. Um diese Frage weiter zu prüfen, haben wir nun auch Versuche angestellt, wo nach den Ergebnissen von Überführungsmessungen Haupt- und Indikatorsalz dasselbe bewegliche Ion besitzen. Da in diesem Falle irgend welche Gewichtsänderungen der Diffusionszylinder durch Verschiebung der beweglichen Ionenart nicht zustande kommen können, so würde, falls solche doch auftreten sollten, damit der Beweis erbracht sein, daß auch das „nicht bewegliche Ion“ in Wirklichkeit doch eine, wenn auch nur geringe, Beweglichkeit besitzt. Um diese erkennbar werden zu lassen, wird es selbstverständlich nötig sein, die Versuchsdauer entsprechend auszudehnen.

Als System, mit dem wir derartige Untersuchungen durchführten, wählten wir das reguläre Jodsilber mit Chlorsilber als In-

Diffusion in AgCl mit NaCl als Indikator.

Versuchsresultate.

Gewicht v. d. Vers.	Gewicht n. d. Vers.	Δ	Aus der Wägung berechnet: Na (mg)	Aus der Wägung berechnet: 10 000	Aus der Wägung berechnet: $\frac{h}{2\sqrt{Dz}}$	Aus der Wägung berechnet: D	Aus den Analysenwerten: Na (mg)	Aus den Analysenwerten: 10 000	Aus den Analysenwerten: $\frac{h}{2\sqrt{Dz}}$	Aus den Analysenwerten: D	
1,3703	1,3738	+ 35	26,05	9 648	4	$1{,}6 \cdot 10^{-5}$	25,37	9 456	2,7	$3{,}5 \cdot 10^{-5}$	$t = 300^0$
1,4748	1,4711	− 37	0.95	352			1,46	544			$h = 0{,}165$ cm
1,4664	2,9045	+ 2									$z = \mathbf{26{,}42\ Tag}$
1,4379											$D_{300}^{\text{wäg.}} = 1{,}6 \cdot 10^{-5}$
											$D_{300}^{\text{an.}} = 3{,}5 \cdot 10^{-5}$
1,3859	1,3895	+ 36	26,225	9 642	4	$2 \cdot 10^{-5}$	23,90	9 438	2,6	$4{,}7 \cdot 10^{-5}$	$h = 0{,}183$ cm
1,4926	1,4890	− 36	0.975	358			1,42	562			$D_{300}^{\text{wäg.}} = 2 \cdot 10^{-5}\ \text{cm}^3\ \text{Tag}^{-1}$
											$D_{300}^{\text{an.}} = 4{,}7 \cdot 10^{-5}\ \text{cm}^2\ \text{Tag}^{-1}$
1,3629	1,3667	+ 38	25,77	9 616	3,8	$1{,}8 \cdot 10^{-5}$	26,75	9 605	3,7	$2 \cdot 10^{-5}$	$h = 0{,}167$ cm
1,4900	1,4862	− 38	1.03	384			1,10	395			$D_{300}^{\text{wäg.}} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}\ \text{cm}^2\ \text{Tag}^{-1}$
											$D_{300}^{\text{an.}} = 2 \cdot 10^{-5}\ \text{cm}^2\ \text{Tag}^{-1}$

Diffusion in AgBr: Versuchsresultate.

Gewicht v. d. Vers.	Gewicht n. d. Vers.	Δ	[1]) Δ Korr.	Aus der Wägung: Na (mg)	Aus der Wägung: 10000	Aus der Wägung: $\frac{h}{2\sqrt{Dz}}$	Aus der Wägung: D	aus den Analysen: Na (mg)	aus den Analysen: 10000	aus den Analysen: $\frac{h}{2\sqrt{Dz}}$	aus den Analysen: D	$t = 300^0$
1,4592	1,4676	+ 84	+ 94	13,75	8445			13,54	8511			$z = 26{,}42$ Tag
1,5349						0,9	$2{,}5 \cdot 10^{-4}$			0,94	$2{,}3 \cdot 10^{-4}$	$h = 0{,}146$ cm
1,5141	4,5346	− 102	− 94	2,55	1555			2,37	1489			$D_{300}^{\text{wäg}} = 2{,}5 \cdot 10^{-4}$
1,4960												$D_{300}^{\text{an.}} = 2{,}3 \cdot 10^{-4}$
1,4528	1,4590	+ 62	+ 68	14,38	8868			13,64	8767			$z = 26{,}42$ Tag
1,5167	1,5093	− 74	− 68	1,84	1132	1,24	$1{,}4 \cdot 10^{-4}$	1,92	1233	1,14	$1{,}7 \cdot 10^{-4}$	$h = 0{,}152$ cm
												$D_{300}^{\text{wäg}} = 1{,}4 \cdot 10^{-4}$
												$D_{300}^{\text{an.}} = 1{,}7 \cdot 10^{-4}$
1,4744	1,4794	+ 50	+ 61	14,84	8992			14,20	9074			$z = 13{,}5$ Tag
1,5247	1,5176	− 71	− 61	1,66	1008	1,4	$2{,}1 \cdot 10^{-4}$	1,45	926	1,52	$1{,}8 \cdot 10^{-4}$	$h = 0{,}149$ cm
												$D_{300}^{\text{wäg}} = 2{,}1 \cdot 10^{-4}$
												$D_{300}^{\text{an.}} = 1{,}8 \cdot 10^{-4}$

[1]) Für die Systemabnahme wurde eine Korrektur angebracht.

dikator. Die beiden Salze sind nur beschränkt miteinander mischbar mit einem Eutektikum bei 215°. Wir ließen bei 180° ein Gemisch mit fünf Gewichtsprozent Ag Cl gegen reines Jodsilber diffundieren.

Der Ag I-Zylinder zeigte nach dem Versuch, soweit er mit dem Gemischzylinder in Kontakt gewesen war, auf der Oberfläche einen intensiv gelben Anflug, während das reine Jodsilber blaßgelb aussieht. Wir führen dies auf lokale Schmelzungen, bedingt durch Spuren von Verunreinigungen, die an Oberflächen nie ganz auszuschließen sein werden, zurück. Dieselbe Erscheinung ist bei Überführungsmessungen beobachtet worden. Nach einer Versuchsdauer von 11 Tagen bei einer Temperatur von 180° zeigten die Zylinder nur eine ganz minimale Gewichtsänderung 0,3 — 0,5 mg, und zwar eine solche, die entgegengesetzt gerichtet war derjenigen, die zu erwarten gewesen wäre, wenn tatsächlich eine Diffusion der Anionen stattgefunden hätte. Eine Gewichtsänderung von 1 mg im Sinne einer stattgehabten Diffusion hätte sich unschwer erkennen lassen müssen. Wir schließen daraus, daß die Diffusionskonstante der Anionen kleiner ist als 10^{-5} cm^2 Tag^{-1}.[1]) Unter der Annahme, daß wir bei Anion und Kation wirklich die Selbstdiffusion messen, berechnen wir hieraus, wie das zuerst Braune (l. c.) für Ag_2S tat, die Überführungszahl des Anions zu $< 10^{-5}$. Das bedeutet praktisch einseitige Ionenbeweglichkeit.

6. Das System Ag I — PbI_2.

Das Zustandsdiagramm[2]) von Jodsilber und Bleijodid zeigt die Existenz einer Verbindung 4 Ag I · PbI_2, die mit Bleijodid in allen Verhältnissen mischbar ist. Nach Überführungsmessungen von Tubandt und Schmidt wandert in der rein elektrolytisch leitenden Verbindung nur das Silberion, ebenso nach Tubandt und Reinhold in den Mischkristallen von Verbindung und Bleijodid. Das reine Bleijodid besitzt eine sehr geringe, rein elektrolytische Leitfähigkeit. Nach Tubandt und Liebold ist PbI_2 eines der wenigen, bisher untersuchten Salze, in denen Anion und Kation ungefähr die gleiche Beweglichkeit besitzen. Reinhold hatte bei seinen Überführungsmessungen an Gemischen, bei denen sich Gemischzylinder zwischen Jodsilberschutzzylindern befanden, die Beobachtung gemacht, daß die Jodsilberzylinder an der Berührungsfläche die Farbe des Gemischzylinders annahmen und etwas an Gewicht verloren. Offenbar hatte Diffusion stattgefunden, die in diesem Falle zur Bildung der festen Verbindung führen muß. Um zur

[1]) Diesem Werte würde eine Gewichtsänderung von 1 mg entsprechen.
[2]) Tubandt und Eggert, Z. f. anorg. Ch., 110 (1920), 230.

Klärung der vorliegenden Verhältnisse beizutragen, stellten wir Diffusionsversuche von Ag I gegen PbI_2 an.

Bei einem ersten Versuch ergab sich eine geringe Gewichtsänderung im Sinne eines Ionenaustausches von 2 Ag gegen Pb; bei einem zweiten Versuch konnten wir dies auch quantitativ verfolgen und äquivalenten Ionenaustausch feststellen. Da die Äquivalentgewichte von Ag und Pb sehr nahe beieinanderliegen, so entspricht einer geringen Gewichtsänderung der Diffusionszylinder bereits eine erhebliche Menge von diffundierter Substanz. Bei dem Ag I-Zylinder war von der Kontaktfläche her deutlich eine zirka 1 mm tiefe orangegelbe Schicht zu erkennen, in die das Pb einge-

Diffusion von Ag I gegen PbI_2.

Zusammensetzung des Zylinders vor dem Versuch	Gewicht vor dem Versuch	Gewicht nach dem Versuch	Δ	Berechnet	Gefunden
PbI_2	1,0135 g	1,0156 g	+21		
Ag I	1,3626 g	1,3602 g	—24		
PbI_2I	1,0470 g	1,0492 g	+22[1])		
Ag I	2,4853 g	2,4802 g	—51	0,1232 g Pb	0,1197 g Pb
PbI_2II	0,7480 g	0,7502 g	+22	0,0643 g Ag	0,0651 g Ag
PbI_2III	0,5942 g	0,5941 g	— 1		

Versuchstemperatur 230° Versuchsdauer 4 bzw. 4,66 Tage.

drungen war. Man hat sich hier die Diffusion folgendermaßen vorzustellen. Nach dem Aufeinanderpressen des Ag I- und des PbI_2-Zylinders tritt durch die Grenzfläche hindurch ein Ionenaustausch ein; in der äußersten Schicht des Bleijodidzylinders bildet sich dabei zunächst die Verbindung $4\,AgI \cdot PbI_2$; da diese mit PbI_2 mischbar ist, so können die Silberionen unbehindert in den Zylinder weiter hineindiffundieren, so daß also Mischkristalle zwischen Verbindung und Bleijodid entstehen. Anders im Jodsilberzylinder. Auch hier erhalten wir auf der Kontaktfläche zunächst die Verbindung; da sich jetzt aber mangels Mischbarkeit des Bleijodids bzw. der Verbindung mit dem Jodsilber die Bleiionen nicht über den ganzen Zylinder verteilen können, so ist das Resultat des Ionenplatzwechsels ein allmähliches Hineinwachsen einer Schicht der Verbindung in den Jodsilberzylinder mit ziemlich scharf ausgeprägter Grenze. Wir erblicken hierin eine Bestätigung der Lie-

[1]) Zur Berechnung der diffundierten Substanzmenge wurde eine Korrektur für die Systemabnahme angebracht.

bold'schen Überführungsmessungen an PbI_2, nach denen dem Pb-Ion ein erheblicher Anteil am Stromtransport zukommt. Außerdem müssen wir aber auch in der Verbindung und deren Mischkristallen mit PbI_2 dem Pb-Ion eine merkliche Beweglichkeit zuschreiben. Das ist mit den Beobachtungen von Reinhold (l. c.) und Schmidt (l. c.) durchaus vereinbar. Denn wegen des geringen Unterschieds der Äquivalentgewichte von Pb und Ag läge ein Anteil des Bleis am Stromtransport von mehreren Prozenten noch innerhalb der Fehlergrenzen der Überführungsmessungen.

7. Diffusion von Cu_2S gegen AgI.

Hat man zwei ionenfremde Salze, wie Cu_2S und AgI, in denen beidemale gleichartige Ionen, in diesem Falle die Kationen, beweglich sind, so ist beim Aneinanderpressen von Zylindern aus diesen Salzen eine Diffusion denkbar. Man hätte dann den merkwürdigen Fall, daß eine Diffusion zwischen zwei Salzen, die an sich gar nicht mischbar sind, eintritt; denn bei einem Austausch der Cu- und Ag-Ionen resultieren ja nun die Verbindungen Ag_2S bzw. CuI, die ihrerseits mit den ursprünglichen Komponenten mischbar sind.

Aus praktischen Gründen wählten wir das oben angeführte Salzpaar, da beide Verbindungen leicht zu behandeln sind, insbesondere eine Zersetzung bei der Versuchstemperatur nicht zu befürchten ist. Das Experiment bestätigte unsere Erwartungen; jedoch ist die diffundierte Substanzmenge ganz wesentlich kleiner, als man aus den Diffusionskonstanten der beiden Salze berechnen würde. Wir geben zwei Versuche hier wieder.

Diffusion von AgI gegen Cu_2S.

Zusammensetzung des Zylinders vor dem Versuch	Gewicht vor dem Versuch	Gewicht nach dem Versuch	Δ	Berechnet aus Δ		Gefunden durch Analyse	
Cu_2S	2,0648 g	2,0731 g	+0,0083 g	0,0202 g Ag		Qualitativ nachgewiesen	
AgI	2,1101 g	2,1019 g	—0,0082 g	0,0119 g Cu			
Cu_2S I	1,2382 g	1,2461 g	+0,0079 g	0,0192 g	Ag	0,0193 g	Ag
Cu_2S II	1,4973 g	1,5058 g	+0,0085 g	0,0207 g		0,0211 g	
Ag J I	1,9211 g	1,9119 g	—0,0092 g	0,0132 g	Cu	0,0128 g	Cu
Ag J II	1,5630 g	1,5550 g	—0,0080 g	0,0115 g		0,0113 g	

Versuchstemperatur 253° bzw. 288°. Versuchsdauer 4,75 bzw. 5,04 Tage.

Wie man sieht, findet auch hier äquivalenter Ionenaustausch statt. Aus dem zweiten Versuch geht mit besonderer Deutlichkeit

hervor, daß an der Grenzfläche zweier gleichartiger Zylinder der Ionenaustausch unbehindert vor sich geht; denn die durch die Berührungsfläche $AgI - Cu_2S$ hindurchgetretene Substanzmenge verteilt sich sofort annähernd gleichmäßig über die beiden Cu_2S- bzw. AgJ-Zylinder. Dagegen stellt die Grenze $AgI - Cu_2S$ ein starkes Hemmnis für den Materietransport dar. Auf die Bedeutung dieser Verhältnisse gegenüber Anschauungen, die jüngst Smekal[1]) über den Mechanismus der Ionenbeweglichkeit in festen Salzen geäußert hat, kommen wir im theoretischen Teil zurück.

8. Leitfähigkeitsmessungen in dem System Ag I — Cu I.

Für das Silberjodid läßt sich, wie weiter unten gezeigt werden wird, eine einfache formelmäßige Beziehung zwischen Diffusion und Leitfähigkeit aufstellen. Um zu prüfen, ob diese Beziehung auch für andere feste Elektrolyte Gültigkeit hat, haben wir im Anschluß an unsere Diffusionsversuche auch die Leitfähigkeit des festen Kupferjodürs gemessen. Uns interessierte hierbei zunächst nur das Gebiet oberhalb 402°, aber mit Rücksicht darauf, daß nach Aussage von Überführungsmessungen das Kupferjodür in dem Temperaturgebiete unterhalb 400° sich allmählich aus einem rein elektrolytischen in einen rein metallischen Leiter verwandelt und sich somit zum ersten Male die Gelegenheit bot, zu untersuchen, in welcher Weise dieser Übergang der beiden Leitungsarten in der Temperatur-Leitfähigkeitskurve zum Ausdruck gelangt, haben wir unsere Messungen auch über dieses Gebiet ausgedehnt.

Nach Leitfähigkeitsmessungen von Baedecker[2]) und dessen Schüler Rudert[3]) leitet die reine Verbindung bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr wenig, während das Leitvermögen der jodhaltigen Verbindung sehr beträchtliche Werte (bei 18° z. B. den der Gaskohle) erreicht. Was die Natur dieses Leitvermögens anbetrifft, so vermutete bereits Baedecker, daß es sich um Elektronenleitung handelt, eine Vermutung, die von Tubandt und neuerdings von Rindtorff durch Überführungsmessungen experimentell sichergestellt wurde. Diese Beobachtungen gelten jedoch alle nur für Temperaturen bis 200°. Die Ausdehnung der Untersuchungen auf höhere Temperaturen lieferte dann aber den Beweis, daß oberhalb 400° die Verbindung rein elektrolytisch leitet, während zwischen 400° und 200° sich ein kontinuierlicher Übergang von reiner Ionen- zu reiner Elektronenleitung vollzieht.

---

[1]) Smekal, Physikal. Zeitschrift. 26 (1925) 707.
[2]) Baedecker, Ann. d. Phys. [IV] 22 (1907), 756. 29 (1909), 566.
[3]) Rudert, Ann d. Phys. 31 (1910), 559.

Vorbedingung für zuverlässige Meßergebnisse ist vor allem die Herstellung eines einwandfreien Präparates. Besondere Schwierigkeiten bereitet die vollständige Befreiung des CuI von Wasser, ohne daß Zersetzung eintritt.

Wir trockneten nach dem Absaugen einige Tage lang im Vakuum über Schwefelsäure, dann einen Tag lang unterhalb 100° an der Luft und schließlich steigerten wir die Temperatur ganz allmählich bis über den oberen Umwandlungspunkt, wobei sich das Präparat dauernd in einem Strom von reinstem Stickstoff befand. Die Farbe des Salzes ging dabei über gelb in rotbraun über, nach der Abkühlung wurde sie jedoch wieder fast rein weiß. Es erwies sich dabei als vorteilhaft, der Substanz vor dem Erhitzen etwas Jod zuzusetzen, wodurch möglicherweise adsorbierte Sauerstoffreste weggespült wurden.

Da das Kupferjodür außerordentlich empfindlich gegen Spuren von Sauerstoff ist, mußten die Leitfähigkeitsmessungen unter Luftabschluß ausgeführt werden. Wir verfuhren dabei in folgender Weise. Über die beiden Schenkel eines Porzellan-U-Rohres[1]) wurden, möglichst dicht schließend, Rohre aus Hartglas geschoben, durch die von oben ein Strom von über glühendem Kupfer von Sauerstoff befreitem Stickstoff geleitet werden konnte. Die Rohre ragten oben aus dem elektrischen Ofen, in dem die Erhitzung vorgenommen wurde, heraus und hatten an ihrem oberen Ende eine Durchführung für die Platinelektroden, ein Ansatzrohr für die Stickstoffzuleitung; außerdem noch einen schräg aufwärts gerichteten Ansatz, durch den während des Einschmelzens die Verbindung eingefüllt werden konnte. Das eingeschmolzene Salz bildete nach dem Erkalten klar durchscheinende Kristalle von blaßgrauer Farbe. Der benutzte Ofen erlaubte es, die Abkühlung von unten her eintreten zu lassen, so daß eine störende Trichterbildung[1]) in jedem Falle vermieden werden konnte.

Die Versuchsanordnung hatte insofern einen Mangel, als es nicht möglich war, über die ganze Länge des U-Rohres vollständig gleiche Temperatur zu erhalten. Da jedoch der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit in dem uns besonders interessierenden Gebiete oberhalb 400° sehr klein ist, und die Änderung nahezu linear mit der Temperatur erfolgt, so bedingt das Temperaturgefälle keinen merkbaren Fehler, wenn man nur die Temperatur in der Mitte des U-Rohres mißt. Dagegen gestaltet sich die scharfe Bestimmung des Schmelzpunktes und der Umwandlungspunkte schwierig, da die Unstetigkeiten, wenigstens am Schmelzpunkte,

[1]) Tubandt und Lorenz, Z. f. phys. Ch. 87 (1914), 513.

nicht sehr scharf ausgeprägt sind. Immerhin ist der Schmelzpunkt und besonders der Umwandlungspunkt bei 402° gut zu erkennen; sie stimmen mit den von Quercigh angegebenen Temperaturen gut überein. Den Umwandlungspunkt bei 440° dagegen fanden wir durch keinerlei Unstetigkeit auf der Leitfähigkeitskurve angezeigt.

Die Messungen wurden mit Wechselstrom und Telephon in der Wheatestone'schen Brückenanordnung ausgeführt. Für den Widerstand der Zuleitungen wurde eine Korrektur angebracht.

Der Verlauf der Leitfähigkeitskurve zwischen dem Schmelzpunkt und dem Umwandlungspunkt bei 402° entspricht völlig dem von Tubandt und Lorenz beim α-Jodsilber beobachteten, nur insofern besteht ein Unterschied, als sich die dort gefundene auffallende Tatsache, daß die feste Substanz besser leitet als die Schmelze, beim Cu I nicht wiederholt. Wie dort ist jedoch der Leitfähigkeits-

Tabelle 3.

Überführungsmessungen an γ-CuI von Tubandt und Rindtorff.

Temperatur	412°	385°	375°	354°	350°	300°	250°	200°
% elektrolytische Leitung	100	99,7	98,9	84,1	81,8	31,2	0,9	0
% metallische Leitung .	0	0,3	11,1	15,9	18,2	68,8	99,1	100

sprung beim Schmelzpunkt, wenn auch scharf ausgeprägt, nur sehr gering. Bei 402° tritt ein stärkerer Abfall der Leitfähigkeit ein, doch leitet das γ-CuI immer noch gut. Die Leitfähigkeit fällt zunächst ziemlich stark, durchläuft dann ein sehr flaches Minimum bei 300°, steigt dann wieder an bis zu einem Maximum bei 175°, um dann bis Zimmertemperatur von neuem abzufallen. Der Verlauf der Leitfähigkeitskurve, den man hier beim Kupferjodür beobachtet, ist ein ganz einzigartiger, läßt sich aber ohne weiteres mit dem, was oben bereits über die Natur des Leitvermögens der Verbindung mitgeteilt wurde, in Einklang bringen. Mit Hilfe der Rindtorff'schen Überführungsmessungen kann man den Anteil, welchen die elektrolytische und die metallische Komponente am Gesamtleitvermögen haben, berechnen. Das elektrolytische Leitvermögen zeigt demnach in seiner Abhängigkeit von der Temperatur einen Verlauf, der vollkommen dem bei anderen, rein elektrolytisch leitenden Salzen beobachteten entspricht. Für die metallische Komponente erhält man eine Kurve mit einem Maximum. (Siehe Tabelle 4 und Diagramm 3.) Die erhaltenen Leitfähigkeitswerte lassen sich bei Temperaturen bis herab zu 400° ohne jede Schwierigkeit reprodu-

zieren, unterhalb dieser Temperatur, d. h. im Gebiete des Übergangs der beiden Arten von Elektrizitätsleitung ineinander, wurden dagegen nicht unbeträchtliche Abweichungen beobachtet. Diese sind aller Wahrscheinlichkeit nach bedingt durch Spuren von Jod, das infolge nicht völlig gelungenen Abschlusses von der Luft entstanden sein könnte. Natürlich wird man dann auch die Vermutung nicht ganz von der Hand weisen können, daß auch die von uns gemessene Leitfähigkeit nicht ganz frei ist von einer solchen Jodwirkung, ja daß möglicherweise sogar die ganze Leitung, soweit sie durch Elektronen erfolgt, dadurch hervorgerufen sein könnte. Dem steht aber gegenüber, daß wir denselben Verlauf der Leitfähigkeitskurve auch bei Gemischen mit 3% Jodsilber feststellen konnten.[1])

Tabelle 4. Leitfähigkeit von CuI.

t^0	$\varkappa$		t^0	$\varkappa$
650	1,93	Schmelze	400	0,58
625	1,90		350	0,110
602 (Smp.)	1,84		300	0,102
602	1,76		250	0,130
600	1,75		200	0,170
550	1,54		175	0,180
500	1,29		150	0,165
450	1,04		100	0,146
402 (Uwp.)	0,76		50	0,122
			10	0,103

In Tabelle 4 geben wir die für runde Temperaturen interpolierten Leitfähigkeitswerte wieder; Im Gebiet der α-Modifikation sind dieser Tabelle die Resultate von drei, nur sehr wenig differierenden Messungsweisen zugrunde gelegt. Eine graphische Darstellung bringt das folgende Diagramm 3.

Zur Entscheidung der Frage, wieweit die gemessenen Diffusionskonstanten denen der Selbstdiffusion nahe kommen, ist, wie weiter unten ausgeführt werden wird, die Kenntnis der Leitfähigkeit nicht nur der reinen Verbindungen, sondern auch der von Mischkristallen mit dem Indikatorsalz notwendig. Wir führten deshalb Messungen an AgI — CuI-Gemischen, einerseits mit 3 Gewichtsprozent AgI, andererseits mit 3 Gewichtsprozent CuI aus.

[1]) Anmerkung beim Druck: Derselbe Kurvenverlauf wurde von Tubandt und Rindtorff bei Mischkristallen verschiedener Konzentrationen beobachtet.

Die Temperatur-Leitfähigkeitskurven beider Gemische stimmten ganz mit denen der reinen Salze überein. Die Absolutwerte

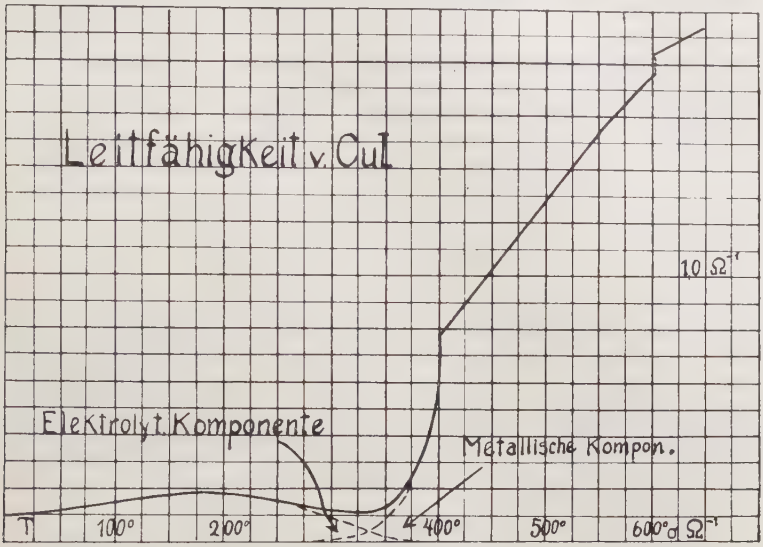

Diagramm 3.

waren gegenüber den reinen Salzen etwas erniedrigt, die Fixpunkte stimmten mit denen Quercighs überein. Die gefundenen Werte finden sich in den Tabellen 5 und 6.

Tabelle 5. Leitfähigkeit eines Gemisches von 97 Gew. % CuI und 3% AgI.

$t°$	$\varkappa$	$t°$	$\varkappa$
650°	1,97	375°	0,350
600°	1,89	350°	0,080
592°	1,78	300°	0,061
Beginn der Erstarrung		250°	0,075
575°	1,64	200°	0,130
550°	1,51	175°	0,152
500°	1,25	150°	0,136
450°	1,00		
400°	0,73		
393°	0,70		
Beginn der Umwandlung			

Tabelle 6. Leitfähigkeit eines Gemisches von 97 Gew.% AgI und 3% CuI.

t^0	$\varkappa$		t^0	$\varkappa$
575	2,38	Schmelze	250	1,78
550	2,25		200	1,57
525	2,59		162	1,41
500	2,54		Beginn der Umwandlung	
450	2,43		135°	0,00025
400	2,29			
350	2,13			
300	1,96			

9. Leitfähigkeit von Ag Cl — Cu Cl.

Aus denselben Gründen, wie beim Ag I — Cu I untersuchten wir die Leitfähigkeit eines Gemisches von 97 Gewichtsprozent Ag Cl und 3 % Cu Cl. Wie schon aus den Diffusionsmessungen geschlossen werden konnte, leitet dieses Gemisch den Strom außerordentlich viel besser als das reine Chlorsilber.

Tabelle 7. Leitfähigkeit eines Gemisches von 97 Gew.-% AgCl und 3% CuCl. Darunter die Werte für reines AgCl nach Tubandt.

t^0	400	350	300	250	238
$\varkappa$	0,25	0,054	0,019	0,007	0,005
$\varkappa_{AgCl}$	0,026	0,0065	0,0015	0,0003	0,0002

10. Übersicht über die Diffusionsmessungen anderer Autoren.

Tubandt und Reinhold untersuchten nach der Zylindermethode die Diffusion in Ag_2S mit Cu_2S als Indikator und umgekehrt, in Ag I mit Li I als Indikator und in Ag Br mit Li Br als Indikator. Wir führen die weiteren gefundenen Werte hier an.

Tabelle 8. Diffusion in Ag_2S (Cu_2S als Indikator).

t^0	190°	230°	330°	420°
D	0,24	0,34	0,53	1,43

Tabelle 9. Diffusion in Cu_2S (Ag_2S als Indikator)

t^0	230°	330°	420°
D	0,16	0,40	0,81

Tabelle 10. Diffusion in AgJ (LiJ als Indikator)

t^0	200°	250°	305°	350°
D	0,39	0,94	1,27	1,94

Diffusion in AgBr (LiBr als Indikator).

$$t = 300^0; \quad D = 6{,}5 \cdot 10^{-3}\ cm^2\ Tag^{-1}.$$

Braune[1]) untersuchte ebenfalls Ag_2S und Cu_2S, außerdem noch die Diffusion der Anionen in Ag_2S mit Ag_2Se als Indikator. Wir lassen seine Werte folgen.

Tabelle 11. Diffusion in Ag_2S (Cu_2S als Indikator).

t^0	177°	202°	220°	328°	535°	713°	839°
$D_{gef.}$	—	0,36	0,41	0,68	1,44	2,01	—
$D_{ber.}$	(0,30)	0,36	0,40	0,72	1,41	2,01	(2,40)

$$D_{ber.} = \tfrac{1}{4} \cdot 40{,}3 \cdot e^{-\frac{1588}{T}}$$

Tabelle 12. Diffusion in Cu_2S (Ag_2S als Indikator)

t^0	103°	223°	315°	550°	713°	919°	1113°
$D_{gef.}$	—	0,27	0,61	1,98	2,80	4,03	—
$D_{ber.}$	(0,065)	0,28	0,58	1,75	2,80	4,18	(5,45)

$$D_{ber.} = \tfrac{1}{4} \cdot 113 \cdot e^{-\frac{1789}{T}}$$

Tabelle 13. Diffusion der Anionen in Ag_2S.

t^0	177°	571°	694°	839°
D	$\frac{1}{4} \cdot 1{,}0 \cdot 10^{-8}$ ber.	$\frac{1}{4} \cdot 1 \cdot 10^{-4}$ beob.	$\frac{1}{4} \cdot 1{,}7 \cdot 10^{-3}$ beob.	$\frac{1}{4} \cdot 6{,}5 \cdot 10^{-3}$ beob.

$$D_{ber.} = \tfrac{1}{4} \cdot 59{,}3 \cdot e^{-\frac{10120}{T}}$$

[1]) Braune, l. c. Braune gibt in seiner Arbeit die aus seinem Versuche sich ergebende Diffusionskonstante infolge eines Rechenfehlers vierfach zu groß an.

Als Überführungszahlen der Anionen in Ag_2S berechnet er daraus:

t^0	177°	571°	694°	836°
n_a	$0{,}9 \cdot 10^{-8}$	$0{,}6 \cdot 10^{-4}$	$2{,}2 \cdot 10^{-4}$	$0{,}7 \cdot 10^{-3}$

Schließlich seien hier noch einige Leitfähigkeits- und Überführungsmessungen zusammengestellt, die wir für die Diskussion unserer Resultate nötig haben.

Tabelle 14. Überführung in Ag Cl — Na Cl - Gemischen[1]).

Mol.% Ag Cl	25	50	75
Mol.% Na Cl	75	50	25
n_{Ag}	0,945	0,968	0,985
n_{Na}	0,055	0,033	0,015

Tabelle 15. Überführung in Ag I — Cu I - Gemischen[2]).

Mol.% Ag I	10	30	50	70	90
Mol.% Ag I	90	70	50	30	10
n_{Ag}	17,8	44,5	65	78,6	93
n_{Cu}	82,2	55,5	35	21,4	7

III. Theoretischer Teil.

Über den Mechanismus des Ionenplatzwechsels läßt sich bis jetzt wenig Bestimmtes aussagen. Der neuerdings[3]) von Smekal vertretenen Anschauung, daß der Platzwechsel nur auf Grenzflächen stattfindet, können wir uns nicht anschließen.

Wenn gegen die Smekalsche Porenvorstellung als solche und eine Reihe sich daraus ergebender Schlußfolgerungen auch nichts einzuwenden ist, so halten wir doch eine Erklärung der Ionenbeweglichkeit fester Körper auf dieser Grundlage nicht für möglich. Oberflächeneffekte mögen sicher bei schlechtleitenden Substanzen eine wesentliche Rolle spielen; gerade bei solchen ist ja eine starke Erhöhung[4]) der Leitfähigkeit gepreßter Pulver bezw. Kristallitenkonglomerate gegenüber derjenigen einheitlicher Kristalle beobachtet worden. Bei gutleitenden Substanzen sind aber solche Effekte kaum zu erwarten. Von experimentellen Tatsachen spricht beson-

[1]) Tubandt und Reinhold.
[2]) Tubandt und Rindtorff.
[3]) Smekal, Phys. Zeitschr. 26, 707 (1925).
[4]) Hevesy, Zeitschr. f. Phys. 10 (1920), 80.

ders der Umstand gegen Smekals Ansicht, daß man feste Körper bis zum vollständigen Konzentrationsausgleich gegeneinander diffundieren lassen kann; dies beobachteten Tubandt und Reinhold bei $Ag_2S - Cu_2S$, wir bei Ag I — Cu I. Das heißt aber nichts anderes, als daß im Verlauf eines Versuchs sämtliche Ionen einer Art (in diesem Falle Kationen) während einer gewissen Zeit beweglich gewesen sind und nicht nur ein Bruchteil, der sich auf der Porenoberfläche befand.

Weiter müßte man nach der Porenhypothese erwarten, daß die Grenzfläche zwischen zwei aufeinandergepreßten Zylindern dem Materietransport keine wesentlichen Hindernisse böte. Das ist zwischen gleichartigen Zylindern auch der Fall. Beim Übergang aus Ag I in Cu_2S dagegen tritt eine starke Hemmung an der Grenze ein (s. o.); die diffundierte Substanzmenge ist um eine Größenordnung kleiner, als man nach den Diffusionskonstanten der beiden Salze annehmen sollte. Wenn die Ionenbeweglichkeit an Oberflächen geknüpft wäre, so wäre diese Behinderung kaum einzusehen. Findet die Bewegung aber im Innern statt, so liegen ja an der Grenze zweier gleichartiger Salze ähnliche Verhältnisse wie im Innern vor, während an der Grenze zweier Salze von ganz verschiedenem Verbindungstypus und damit auch ganz verschiedenem Gitteraufbau eine ausgesprochene Unstetigkeit vorhanden ist. Wir sind daher der Meinung, daß die Ionenbeweglichkeit, ganz besonders bei gutleitenden Salzen, in erster Linie ein Volumeffekt ist, neben dem dann immerhin ein Oberflächeneffekt auch noch eine Rolle spielen mag.

Am ehesten noch könnte man sich Vorstellungen anschließen, wie sie von Braune entwickelt worden sind. Dieser geht davon aus, daß alle Ionen einer Art, die eine Mindestenergie E_0 besitzen, zum Platzwechsel befähigt seien. Die Zahl dieser Teilchen ist im wesentlichen gegeben durch $e^{-\frac{E_0}{kT}}$. Den Diffusionskoeffizienten, bzw. die Leitfähigkeit setzt Braune diesem Ausdruck proportional. Bestätigung findet sie durch die meisten bisher bekannten Leitfähigkeitsmessungen und durch Braunes Diffusionsmessungen an Ag_2S und Cu_2S sowie auch durch unsere Messungen an Ag I. Empirisch findet man in allen diesen Fällen für die Temperaturabhängigkeit eine Formel: D (bzw. $\varkappa$) $= C \cdot e^{-\frac{B}{T}}$. Der Ausdruck $B \cdot k$ (k Boltzmann'sche Konstante) gibt dann die Braune'sche Austauschenergie an. Beim Schwefelsilber erhält Braune beispielsweise:

für die Kationen: $B = 1590$
für die Anionen: $B = 10\,120$.

Die Energie, die zum Platzwechsel der Anionen notwendig ist, ist also 6,4 mal so groß als die zum Austausch der Kationen. Während nach den Ergebnissen der Überführungsmessungen ein prinzipieller Unterschied zwischen Anion und Kation zu bestehen schien, bleibt danach ein solcher nur insofern bestehen, als die Platzwechselenergie für Anion und Kation um den Faktor 6,4 unterschieden ist. Es erscheint aber doch wesentlich wahrscheinlicher, daß man einen solchen graduellen Unterschied durch die Verschiedenheiten in Ladung, Größe und Bau der Ionen wird erklären können, als daß man die prinzipiell verschiedene Rolle von Anion und Kation wird verstehen können.

Wenn man also auch gegen die strenge Gültigkeit der Formel Bedenken erheben kann, so wird man sich dem Grundgedanken der Anschauungen Braunes nicht verschließen können.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war nun die Selbstdiffusion zu ermitteln. Daß der nach der Indikatormethode ermittelte Wert erheblich von der Selbstdiffusion abweichen kann, sieht man am Beispiel des Chlorsilbers, wo mit zwei verschiedenen Indikatoren Resultate erhalten wurden, die um mehrere Größenordnungen differierten.

Von vornherein wird man erwarten dürfen, daß dasjenige Indikatorsalz die besten Ergebnisse liefern wird, das in seinen gesamten Eigenschaften dem untersuchten Salz am nächsten steht.

Dafür, wieweit eine Indikatorsubstanz sich eignet zur Bestimmung der Selbstdiffusion, können unter Umständen Diffusionsmessungen selbst einen gewissen Anhalt geben, wenn man solche wie bei dem System Ag I—Cu I geschehen, bei verschiedenen Konzentrationen ausführt und daraus auf die Konzentration 0 extrapoliert. Doch bleibt auch dabei noch Vorsicht geboten, denn der extrapolierte Wert wird die Diffusionskonstante der Indikatorionen bei unendlicher Verdünnung darstellen, die noch nicht mit der Selbstdiffusion übereinzustimmen braucht.

Ist die Änderung der Ionenbeweglichkeit mit der Konzentration des Indikatorsalzes beträchtlich, so wird an der gemessenen Diffusionskonstanten eine Korrektur anzubringen sein. Ist die Leitfähigkeit des reinen Salzes $\varkappa_0$, die eines Mischkristalles der Konzentration c [1]), auf die sich die Diffusionsmessungen beziehen, $\varkappa_c$, so ist die gefundene Konstante mit dem Verhältnis $\frac{\varkappa_0}{\varkappa_c}$ zu korrigieren unter der Annahme, daß Diffusion und Leitfähigkeit des

[1]) Wo nichts andres bemerkt, beziehen sich die Konzentrationen auf das Indikatorsalz.

untersuchten Mischkristalls und des reinen Salzes einander proportional sind. Eine gewisse Willkür bleibt dann bei der Auswahl der Bezugskonzentration c bestehen, die ja bei Diffusionsmessungen nicht exakt definiert ist. Wir müssen dafür eine geeignete Konzentration zwischen der des reinen Salzes und der des Gemischzylinders einsetzen.

Die mit dem Verhältnis der Leitfähigkeiten korrigierten Diffusionskonstanten entsprechen der Diffusion der Indikatorionen bei unendlicher Verdünnung. Es ist aber anzunehmen, daß diese im allgemeinen verschieden sein wird von der Diffusion der Ionen des reinen Salzes. Auch hierfür kann man einen Anhalt bekommen und eventuell eine Korrektur anbringen. Macht man nämlich Überführungsmessungen an Mischkristallen — bisher sind nur Kationenleiter untersucht worden —, so gibt die erhaltene Überführungszahl an, in welchem Verhältnis sich die beiden Kationen am Stromtransport beteiligen. Unter der Annahme, daß der Anteil eines Ions an der Stromleitung proportional ist seiner Konzentration und seiner Beweglichkeit, erhält man:

$$\frac{n_c}{1-n_c} = \frac{\beta_c}{\gamma_c} \cdot \frac{c}{100-c},$$ [1])

wo n_c die Überführungszahl des Indikatorions, $1 - n_c$ also die des anderen Ions, c und $100 - c$ die bezüglichen Konzentrationen und β_c die Beweglichkeit des Indikatorions, γ_c die des anderen Ions bedeuten. Faßt man den Ausdruck $\frac{\beta_c}{\gamma_c}$ zusammen zu b_c, der relativen Beweglichkeit des Indikatorions bei der Konzentration c, bezogen auf das andere Ion, so bekommt man:

$$b_c = \frac{n_c}{1-n_c} \cdot \frac{100-c}{c}.$$

Unsere gefundene und mit dem Faktor $\frac{\varkappa_o}{\varkappa_c}$ korrigierte Diffusionskonstante ist also weiter noch mit $\frac{1}{b_c}$ zu multiplizeiren, denn um soviel ist die Beweglichkeit des in Rede stehenden Ions größer als die des Indikatorions. Ist also D_c der gefundene Diffusionskoeffizient, so berechnen wir daraus den der Selbstdiffusion D_o zu:

$$D_o = D_c \cdot \frac{\varkappa_o}{\varkappa_c} \cdot \frac{1}{b_c}.$$

[1]) Die Konzentration c ist in Molprozenten auszudrücken.

Erscheint die Anwendbarkeit der angegebenen Formel zweifelhaft[1]), so kann man im Einzelfall eine Entscheidung durch das Experiment herbeiführen. Bildet nämlich das untersuchte Salz mit mehreren anderen Salzen Mischkristalle, so wird man verschiedene Reihen von Diffusionsversuchen anstellen, die dann nach Anbringen der Korrekturen übereinstimmende Resultate liefern müssen, wenn unsere Formel gültig ist.

Bisher ist nur bei Ag Cl eine experimentelle Prüfung möglich gewesen. Aber gerade hier erschwert bei den Versuchen mit Cu Cl als Indikator die große Mischungslücke eine sichere Extrapolation der relativen Ionenbeweglichkeit auf die Bezugskonzentration. Trotzdem stimmen die aus beiden Versuchsreihen errechneten Werte in Anbetracht des außerordentlich hohen Betrags der Korrekturen gut überein. Da die Konstanten bei verschiedenen Temperaturen gemessen sind, müssen wir sie erst vergleichbar machen, indem wir sie auf gleiche Temperatur umrechnen. Man kann dies mit hinreichender Genauigkeit tun, indem man mit dem Verhältnis der Leitfähigkeiten bei den entsprechenden Temperaturen multipliziert, also Leitfähigkeit und Diffusion einander proportional setzt. Rechnen wir auf 238°, so finden wir mit Na Cl als Indikator $D \sim 3{,}5 \cdot 10^{-6}$ cm² Tag $^{-1}$, während der Wert mit Cu Cl als Indikator $D = 2 \cdot 10^{-2}$ cm² Tag^{-1} beträgt, also zwei außerordentlich verschiedene Größen.

Aus Reinholds Überführungsmessungen (s. S. 34) berechnen wir die relativen Beweglichkeiten des Na-Ions in Ag Cl — Na Cl-Mischkristallen zu:

$$b_{75}=1{,}95 \cdot 10^{-2};\quad b_{50} = 3{,}42 \cdot 10^{-2};\quad b_{25} = 4{,}57 \cdot 10^{-2}.$$

Wir extrapolieren daraus auf eine Bezugskonzentration von fünf Mol. %: $b \sim 5{,}3 \cdot 10^{-2}$. Eine geringe Unsicherheit[2]) entsteht dabei dadurch, daß Reinholds Überführungsmessungen bei 280° ausgeführt sind, während wir bei 300° gemessen haben. Aus den Leitfähigkeitsmessungen von Tubandt und Abramowitschen tnehmen wir $\varkappa_5 = 0{,}0015$, $\varkappa_0 = 0{,}0018$ bei 300° für Ag Cl — Na Cl-Gemische. Mit allen Korrekturen wird dann:

$$D_{238} = 8 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ Tag}^{-1}.$$

Für die Diffusion mit Cu Cl als Indikator berechnen wir aus Überführungemessungen von Tubandt und Frers bei 10 Mol % Cu Cl

---

[1]) Falls nämlich die relative Ionenbeweglichkeit mit der Konzentration stark variiert und die Extrapolation unsicher ist.

[2]) Nach den Erfahrungen von Tubandt und Rindtorff bei Ag I — Cu I darf man annehmen, daß die hierdurch bedingte Unsicherheit nicht merkbar ist.

$b = 3{,}5$. (Eine Extrapolation auf die Bezugskonzentration ist nicht möglich.) Für die Leitfähigkeit benutzen wir unseren bei drei Gewichtsprozent Cu Cl gefundenen Wert (s. o.). Es wird damit:

$$D_{238} = 2{,}3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ Tag}^{-1}.$$

Das Verhältnis der beiden korrigierten Werte ist etwa 3, während es vorher rund 5700 betrug[1]).

In dem System Ag Br — Na Br dürften die Verhältnisse ganz ähnlich liegen wie bei Ag Cl — Na Cl; wenigstens ist das bei den von Abramowitsch gemessenen Leitfähigkeiten der Fall. Überführungsmessungen an Gemischen liegen nicht vor.

Während wir für die Diffusionskonstante bei 300° erhielten: $D = 2 \cdot 10^{-4}$ findet Reinhold bei derselben Temperatur mit Li Br als Indikator $D = 6{,}5 \cdot 10^{-5}$ cm² Tag^{-1}. Also wiederum ein Beweis dafür, daß wir direkt nicht die Selbstdiffusion messen. Leider sind Überführungsmessungen in beiden Systemen wegen der starken Hygroskopizität der einen Komponente kaum ausführbar.

Bei Jodsilber geben zufälligerweise unsere Messungen und die von Reinhold mit Li I als Indikator Resultate von gleicher Größenordnung.

Da bei dem System Ag I — Li I Leitfähigkeits- und Überführungsmessungen fehlen, kann man über das Verhältnis des gefundenen Wertes zur Selbstdiffusion keine Aussagen machen. Dagegen liegen für das System Ag I — Cu I alle Angaben vor. Auf eine Korrektur wegen der Verschiedenheit der Leitfähigkeit von Gemischen gegenüber dem reinen Salz kann hier überhaupt verzichtet werden, sie fiele in die Grenzen der Versuchsfehler.

Aus den Überführungsmessungen von Rindtorff (s. S. 34) errechnen wir folgende relativen Beweglichkeiten des Kupferions.

Tabelle 16. Relative Beweglichkeit des Cu-Ions in Ag I—Cu I.

Mol.% CuJ	10	30	50	70	90
b	0,68	0,64	0,54	0,535	0,51

Daraus extrapolieren wir auf der Seite des Ag I $b = 0{,}7$, auf der Seite des Cu I $b = 0{,}5$. Die bei Ag I gefundenen Werte sind also um den Faktor $\frac{1}{0{,}7} = 1{,}43$ zu vergrößern, die bei Cu I um 0,5 zu verkleinern. Es ist merkwürdig, daß in Ag Cl — Cu Cl das Kupfer-

[1]) Hätten wir die mit Na Cl gefundene D.-K. nach der weiter unten diskutierten Formel umgerechnet, so wäre das Verhältnis nur wenig (10%) schlechter.

ion wesentlich leichter beweglich ist als das Silberion, während hier das Umgekehrte der Fall ist. Zahlenwerte der korrigierten Diffusionskonstanten finden sich in Tabelle 20 und 21.

Wie wir schon oben erwähnten, lassen sich die elektrischen Leitfähigkeiten fester Salze meist durch eine Formel darstellen:

$$\varkappa = A \cdot e^{-\frac{B}{T}}.$$

Braune findet diese Beziehung bei seinen Diffusionswerten an Ag_2S und Cu_2S bestätigt. Auch auf unsere Resultate an Ag I läßt sie sich anwenden, wie die folgende Tabelle zeigt.

Tabelle 17. Diffusion in Ag I.

T	454°	500°	551°	594°	651°	701°	744°
$D_{\text{gef. (Mittel)}}$	1,13	1,48	1,84	2,13	2,56	2,95	3,10
$D_{\text{ber.}}$	1,17	1,47	1,82	2,11	2,49	2,81	3,09

$$D_{\text{ber}} = 14{,}07 \cdot e^{-\frac{1128}{T}}.$$

Die Reinhold'schen Werte bei Ag I lassen sich ebenfalls leidlich durch eine solche Formel darstellen.

Bei 200° muß man allerdings den höchsten von Reinhold gemessenen Wert benutzen ($D = 0{,}56$). Da aber allgemein die höchsten Werte die besten sein werden, so dürfte diese Willkür gerechtfertigt sein.

In den angeführten Beispielen ist die Übereinstimmung der Braune'schen Formel mit der Erfahrung besser, als man nach den Voraussetzungen, die zu deren Ableitung gemacht werden müssen, erwarten sollte. Nimmt man an, daß diese Gleichung die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Temperatur wirklich richtig wiedergibt, so liegt der Gedanke nahe, den Ansatz zu versuchen, daß die Diffusionskonstante, wie bei gelösten Substanzen außer der Beweglichkeit der Teilchen auch noch der absoluten Temperatur proportional ist.

Man käme dann zu einem Ausdruck

$$D = T \cdot A \cdot e^{-\frac{B}{T}} \text{ bezw. } D = C \cdot T \cdot \varkappa,$$

falls sich $\varkappa$ nicht durch eine Exponentialformel darstellen läßt.

Die Formel in der ersten Fassung läßt sich auf das Ag I anwenden, in der zweiten auf Ag I und Cu I (s. Tabelle 18 und 19).

Tabelle 18. Diffusion in Ag I.

T	454°	500°	551°	594°	651°	701°	744°
$D_{\text{gef.}}$	1,13	1,48	1,84	2,13	2,56	2,95	3,10
$D_{\text{ber.}}$	1,17	1,46	1,81	2,11	2,52	2,86	3,18

$$D_{\text{ber.}} = 5{,}6 \cdot e^{-\frac{610}{T}} \cdot 0{,}00174 \cdot T = 0{,}00174 \cdot T \cdot \varkappa.$$

Bei Ag_2S und Cu_2S gilt die Beziehung $D = T \cdot A \cdot e^{-\frac{B}{T}}$ nicht. Es ist aber denkbar, daß sich hier die Leitfähigkeit auch nicht durch eine einfache Exponentialformel wiedergeben läßt, und daß die Formel $D = C \cdot T \cdot \varkappa$ doch gültig ist. Die Urasow'schen Leitfähigkeitsmessungen (s. u.) erstrecken sich über ein zu enges Temperaturintervall, um in dieser Hinsicht Schlüsse zuzulassen.

Tabelle 19. Diffusion in Cu I.

T	686°	719°	750°	783°
$\varkappa$	0,83	1,01	1,17	1,34
$D_{\text{gef.}}$	1,36	1,93	2,51	2,65
$D_{\text{ber.}}$	1,51	1,92	2,32	2,78

$$D_{\text{ber.}} = \varkappa \cdot T \cdot 0{,}00265.$$

Man kann nun noch einen Schritt weiter gehen, und versuchen, die für Lösungen gültige Formel

$$D = \frac{RT}{N} B$$

auf den festen Körper anzuwenden. R, T, N haben darin die bekannten Bedeutungen, B ist die Beweglichkeit des Teilchens (Geschwindigkeit unter der Wirkung der Kraft 1). Die Beweglichkeit der Ionen in festen Körpern können wir aus der Leitfähigkeit berechnen, allerdings ohne Berücksichtigung eines eventuellen „Dissoziationsgrades". Im folgenden wollen wir unter Dissoziationsgrad immer den Bruchteil der Ionen einer Art verstehen, der zum Platzwechsel befähigt ist[1]). Diese Größe spielt nämlich bei Rechnungen dieselbe Rolle, wie bei gelösten Elektrolyten der Dissoziationsgrad[2]).

---

[1]) In ähnlichem Sinne gebraucht wird diese Bezeichnung von Frenke Z. f. Phys. 35 (1926) 652.

[2]) Es ist naheliegend, den Dissoziationsgrad γ_t bei der Temperatur t zu setzen gleich $\frac{\varkappa_t}{\varkappa_\infty}$, wo $\varkappa_t$ die Leitfähigkeit bei der Temperatur t, $\varkappa_\infty$ die

Die Nichtberücksichtigung des Dissoziatonsgrades bedingt in der Formel für D keinen Fehler, da er in dem Ausdruck für D im Zähler, für B im Nenner auftreten und wegfallen würde.

Eine exakte Gültigkeit der Formel[1]) ist natürlich nicht zu erwarten; wir berücksichtigen dies, indem wir noch einen frei verfügbaren Faktor α einführen und bekommen also

$$D = \frac{RT}{N} \cdot \alpha \cdot B.$$

Ist α temperaturunabhängig, so führt dieser Ausdruck auf die oben für Ag I und Cu I als gültig gefundenen Beziehung zwischen Diffusion und Leitfähigkeit:

$$D = C \cdot T \cdot \varkappa.$$

Rechnen wir ohne Berücksichtigung von α, so finden wir z. B. für Jodsilber bei 144,6° mit den Werten:

$$\begin{aligned} R &= 8{,}31 \cdot 10^7 \\ T &= 417{,}6 \\ N &= 6{,}06 \cdot 10^{23} \\ e &= 1{,}59 \cdot 10^{-20} \\ 1 \text{ Volt} &= 10^8 \\ 1 \text{ Tag} &= 8{,}64 \cdot 10^4 \text{ sec.}\ ^2) \end{aligned}$$

und $B_{144{,}6} = 0{,}563 \cdot 10^{-3}$ cm sec.$^{-1}$ im Potentialgefälle 1 Volt/cm nach den Leitfähigkeitsmessungen von Tubandt und Lorenz (für B muß natürlich die Beweglichkeit unter der Wirkung der Kraft 1, nicht im elektrischen Felde 1 eingesetzt werden):

$$\begin{aligned} D_{144{,}6} &= \frac{8{,}31 \cdot 10^7 \cdot 417{,}6}{6{,}06 \cdot 10^{23}} \cdot \frac{0{,}563 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-8}}{1{,}59 \cdot 10^{-20}} \cdot 8{,}64 \cdot 10^4 \\ &= 1{,}74 \text{cm}^2 \text{ Tag}^{-1}. \end{aligned}$$

---

bei $t = \infty$ bedeutet; bei Anwendung der Formel $\varkappa = Ae^{-\frac{B}{T}}$ ist $\varkappa_\infty = A$. Auf diese sinngemäße Abänderung der von gelösten Elektrolyten her bekannten Formel machten bereits Rasch und Hinrichsen aufmerksam. Wir können uns eine Diskussion derselben schenken, da wir die Absolutwerte von γ nicht benötigen.

[1]) Schon Hevesy (Z. f. Phys. 2 [1920] 1, 48) berechnete nach der Einsteinschen Relation „Platzwechselkonstanten". In dem einzigen Fall, wo er seine Rechnungen durch den Versuch prüfen konnte, der Selbstdiffusion der Pb-Ionen in festem $PbCl_2$ 30° unterhalb des Schmelzpunktes, sind seine Annahmen zur Berechnung nach Überführungsmessungen Tubandts, die neuerdings durch sehr exakte Messungen von Tubandt und Lieboldt bis zu sehr hohen Temperaturen bestätigt wurden, unzulässig. Die sehr gute Übereinstimmung seiner gefundenen und berechneten Diffusionskonstanten (0,027 und 0,029 cm² Tag^{-1}) bleibt daher bis jetzt vollkommen rätselhaft.

[2]) Dieser Faktor tritt auf, um die Diffusionskonstante von der Einheit cm² sec^{-1} auf cm² Tag^{-1} umzurechnen.

Mit $$D_{T-273} = D_{144,6} \cdot \frac{T}{417,6} \cdot \frac{\varkappa_{T-273}}{\varkappa_{144,6}}$$

ergeben sich dann die übrigen Werte. Nicht berücksichtigt bei der Berechnung der Ionenbeweglichkeit haben wir die Änderung des spezifischen Gewichtes von Ag I mit der Temperatur.

Tabelle 20. Diffusion in Ag I.

T	454	500	551	594	651	701	744
$\varkappa$	1,48	1,68	1,89	2,04	2,22	2,35	2,46
$D_{\text{ber.}}$	2,14	2,68	3,32	3,86	4,60	5,25	5,85
$D_{\text{gef.}}$	1,13	1,48	1,84	2,13	2,56	2,95	3,10
$D_{\text{korr.}}$	1,61	2,12	2,62	3,04	3,66	4,21	4,43
α	0,53	0,56	0,55	0,55	0,56	0,56	0,53
α-korr.	0,75	0,79	0,79	0,79	0,80	0,80	0,76

In der vorstehenden Tabelle bedeutet $D_{\text{ber.}}$ die mit der eben entwickelten Formel berechnete Diffusionskonstante. $\varkappa$ sind die dabei benutzten Leitfähigkeitswerte, $D_{\text{korr.}}$ ist die mittels relativer Ionenbeweglichkeit korrigierte Konstante. Das Verhältnis $\frac{D_{\text{gef.}}}{D_{\text{ber.}}} = \alpha$ ist annähernd konstant gleich 0,55, $\frac{D_{\text{korr.}}}{D_{\text{ber.}}} = \alpha_{\text{korr.}} = 0,78$. Voraussetzung für die tatsächliche Konstanz von $\alpha_{\text{korr.}}$ ist allerdings, daß die relative Ionenbeweglichkeit mit der Temperatur nicht wesentlich variiert (nach Überführungsmessungen von Rindtorff scheint das zuzutreffen).

Wir gelangen also zu dem überraschenden Resultat, daß wir bei Jodsilber mit der von Lösungen übernommenen Formel die Diffusionskonstante der Größenordnung nach richtig berechnen können. Die Abweichung des errechneten Wertes von der für die Selbstdiffusion ermittelten Größe beträgt nur 22 %.

Die beim Kupferjodür erhaltenen Werte sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 21. Diffusion in Cu I.

T	686	719	750	783
$\varkappa$	0,83	1,01	1,17	1,34
$D_{\text{ber.}}$	1,48	1,88	2,28	2,73
$D_{\text{gef.}}$	1,36	1,93	2,51	2,65
$D_{\text{korr.}}$	0,68	0,97	1,26	1,33
α	0,92	1,02	1,10	0,97
$\alpha_{\text{korr.}}$	0,46	0,52	0,55	0,49

Die einzelnen Größen haben dieselbe Bedeutung wie in der vorangehenden Tabelle. Hier wird also $\alpha_{\text{korr.}} \sim 0,5$, während α nahezu

1 ist. Die Größenordnung der Selbstdiffusion läßt sich wiederum richtig berechnen.

Die Auffindung dieser bemerkenswerten Beziehung beim Ag J war der Anlaß dafür, daß wir unsere Untersuchungen in der Richtung ausdehnten, zu entscheiden, inwieweit die gefundenen Diffusionswerte mit der Selbstdiffusion übereinstimmen. Anfangs hielten wir es nämlich für möglich, daß die Übereinstimmung der gefundenen und der berechneten Größen beim Jodsilber nur vorgetäuscht sei.

Bei dem dritten Beispiel, an dem wir die Selbstdiffusion bestimmen konnten, dem Chlorsilber, läßt sich ebenfalls die Größenordnung richtig berechnen.

Für 238° erhielten wir die Konstante der Selbstdiffusion:

mit Na Cl als Indikator: $8 \cdot 10^{-5}$ cm^2 Tag^{-1} [1])

mit Cu Cl als Indikator: $2{,}3 \cdot 10^{-4}$ cm^2 Tag^{-1}.

Aus der Leitfähigkeit berechnet sich:

$$D_{238} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ Tag}^{-1}.$$

Es wird also in diesem Falle $\alpha_{\text{korr.}}$ gleich 0,4 bezw. 1,15; der Mittelwert ist $\alpha_{\text{korr.}} = 0{,}7$ [2]).

An dieser Stelle müssen wir auch auf die Verhältnisse bei Ag_2S — Cu_2S eingehen. Die Leitfähigkeit von Ag_2S und Cu_2S ist von Hittorf [3]) gemessen, die von Ag_2S später auch von Baedecker [4]) und beide neuerdings von Urasow [5]). Die enorm hohen Werte, die Baedecker findet, dürften durch Störungen irgend welcher Art bedingt sein; dafür spricht vor allem, daß er das Leitvermögen des α-Ag_2S für metallisch ansieht, während es in Wirklichkeit rein elektrolytisch ist. Wir beschränken uns daher auf die Diskussion von Hittorfs und Urasows Werten. Aus Hittorfs Widerstandsmessungen berechnet man die Leitfähigkeit des Cu_2S bei 193° zu $\varkappa = 0{,}82$, und die des Ag_2S bei 195° zu $\varkappa = 3{,}3$.

Aus Urasows Leitfähigkeitsmessungen interpolieren wir für Ag_2S bei 195° $\varkappa \sim 33$. Seine Daten für Cu_2S schwanken etwa zwischen dem Hittorfschen Wert und der Hälfte davon. Nehmen wir den niedrigsten Wert, so bekommen wir bei 193° $k = 0{,}42$.

---

[1]) Bei Benutzung der Formel $D = C \cdot T\varkappa$ wird der auf 238° umgerechnete Wert um $\sim 10\%$ kleiner, was für das folgende belanglos ist.

[2]) Es sei ausdrücklich darauf hingewiesen, daß man bei einer Bezugstemperatur von 300° etwa dieselben Werte für α erhält.

[3]) Umgerechnet bei Kohlrausch, Wied. Ann. 17 (1882) 642.

[4]) Baedecker, Ann. d. Phys. 22 (1907) 749.

[5]) Urasow, Journal d. russ. phys. chem. Ges. 51 (1919) 311—52.

Berechnen wir mit diesen Leitfähigkeitswerten nach der obigen Formel die Diffusionskonstanten, so erhalten wir folgende Werte:

Hittorf	Cu_2S	$D_{193} = 0{,}40$	(1)
	Ag_2S	$D_{195} = 2{,}2$	(2)
Urasow	Cu_2S	$D_{193} = 0{,}21$	(3)
	Ag_2S	$D_{195} = 22$	(4)

Aus Reinholds Messungen inter- bezw. extrapolieren wir:

Cu_2S	$D_{193} = 0{,}13$
Ag_2S	$D_{195} = 0{,}25$

Für das Verhältnis $\frac{D_{\text{gef.}}}{D_{\text{ber.}}}$ erhalten wir der Reihe nach:

Cu_2S		Ag_2S	
0,32	(1)	0,11	(2)
0,62	(3)	0,011	(4)

Bei Cu_2S läßt sich also die Diffusionskonstante der Größenordnung nach richtig berechnen, wobei allerdings zu bedenken ist, daß an dem gefundenen Wert die oben diskutierten Korrekturen noch nicht angebracht werden konnten. Doch kann man in Analogie zu Ag I und Cu I wohl mit einiger Sicherheit erwarten, daß diese Korrekturen geringfügig sein werden[1]).

Bei Ag_2S dagegen ist der aus Hittorfs Messungen berechnete Wert schon fast um eine Zehnerpotenz höher als der gefundene, der nach Urasows Messungen berechnete sogar um zwei Zehnerpotenzen.

Man wird sich nun fragen, ob hier tatsächlich die Beziehung zwischen Leitfähigkeit und Diffusion auch nicht annäherungsweise erfüllt ist, oder ob man die Leitfähigkeitsmessungen für falsch halten soll.

Bevor uns die Urasowsche Arbeit zugänglich war, versuchten wir auf potentiometrischem Wege einen Anhalt für die Leitfähigkeit des α-Ag_2S zu bekommen. Da diese Methode bei Elektrolyten nicht einwandfrei ist, wurden die Messungen nicht fortgesetzt. Immerhin möchten wir bemerken, daß wir dabei (nicht reproduzierbare) Werte der Leitfähigkeit beobachteten, die ganz beträchtlich unter denen Urasows lagen. Auf jeden Fall wäre es äußerst merkwürdig, wenn zwei Salze, wie das Ag_2S und Cu_2S, die sich in ihren sonstigen Eigenschaften so nahe stehen und deren Diffusionskonstanten sich

[1]) Aus Überführungsmessungen, die Tubandt und Haedicke an einem Ag_2S — Cu_2S-Gemisch ausführte, geht hervor, daß Ag- und Cu-Ion von gleicher Größenordnung beweglich sind.

auch nur ganz wenig unterscheiden, ein so enorm verschiedenes Leitvermögen hätten.

Eine Entscheidung der Frage müssen wir offen lassen.

Zusammenfassend können wir daher sagen, daß sich nach der angegebenen Formel die Diffusionskonstanten der Größenordnung nach richtig berechnen lassen mit der einen Ausnahme des Ag_2S.

Zusammenfassung.

1. Wir bestimmten die Diffusionskonstanten der Ionen von festen Salzen, indem wir Mischkristalle des zu untersuchenden Salzes mit einem geeigneten Indikatorsalz gegen das reine Salz diffundieren ließen. Es wurde die Diffusion der Kationen in Ag I, Ag Br, Ag Cl und Cu I gemessen. An Ag I konnte gezeigt werden daß das Anion praktisch unbeweglich ist.

2. Es wurden Versuche qualitativer Art über die Diffusion von Ag I gegen Pb I_2 sowie von Ag I gegen Cu_2S angestellt.

3. Bei Anwendung gepreßter Zylinder findet durch die Grenzflächen der einzelnen Zylinder hindurch ein äquivalenter Ionenaustausch statt. Infolgedessen läßt sich die diffundierte Substanzmenge durch Wägung der Zylinder ermitteln.

4. Es wurden die Leitfähigkeiten gemessen von Cu I, von Mischkristallen von Cu I mit wenig Ag I, von Mischkristallen von Ag I mit wenig Cu I sowie von Mischkristallen von Ag Cl mit wenig Cu Cl.

5. Für die Diffusionskonstanten von Ag I in ihrer Temperaturabhängigkeit wurde die Darstellbarkeit durch eine von Braune gegebene Formel gezeigt. Bei Ag I und Cu I besteht eine einfache Beziehung zwischen Leitfähigkeit und Diffusion: $D = C \cdot T\varkappa$.

6. Es wird eine Beziehung angegeben, die es gestattet, mit Hilfe von Leitfähigkeits- und Überführungsmessungen an den reinen Salzen und an Mischkristallen aus den gefundenen Diffusionskonstanten die theoretisch allein interessierenden Konstanten der Selbstdiffusion zu ermitteln.

7. Es wird eine von Lösungen übernommene Formel angegeben, mit deren Hilfe man aus der Leitfähigkeit die Selbstdiffusion der Größenordnung nach richtig berechnen kann.

Lebenslauf.

Am 15. Juni 1903 wurde ich, Friedrich Wilhelm Jost, zu Friedberg in Hessen als Sohn des Regierungsbaumeisters Jost, jetzigen Stadtbaurats von Halle, geboren. Ich besuchte 3 Jahre die Volksschule in Bad Nauheim, dann das Stadtgymnasium zu Halle, das ich im März 1921 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Von da an widmete ich mich dem Studium der Chemie an den Universitäten Halle und München. Die Verbandsexamina bestand ich im Sommer 1923 und im Herbst 1924, beide in Halle. Von Herbst 1924 bis Frühjahr 1926 führte ich meine Doktorarbeit in Halle aus, zu der ich die Anregung von Herrn Professor Tubandt erhielt, dem ich hierfür, sowie für die Unterstützung während der Arbeit meinen verbindlichsten Dank ausspreche.

Während meines Studiums nahm ich an den Vorlesungen und Übungen folgender Professoren teil:

In Halle: Gutzmer, Hasse, Jung, E. Lehmann, Mie, Tubandt, Vorländer, Wangerin, Weitz, von Wolff, Ziehen.

In München: Grätz, Grimm, Herzfeld, Kalb, Paul, Perron, Erich Schmidt, Sommerfeld, Wölfflin.